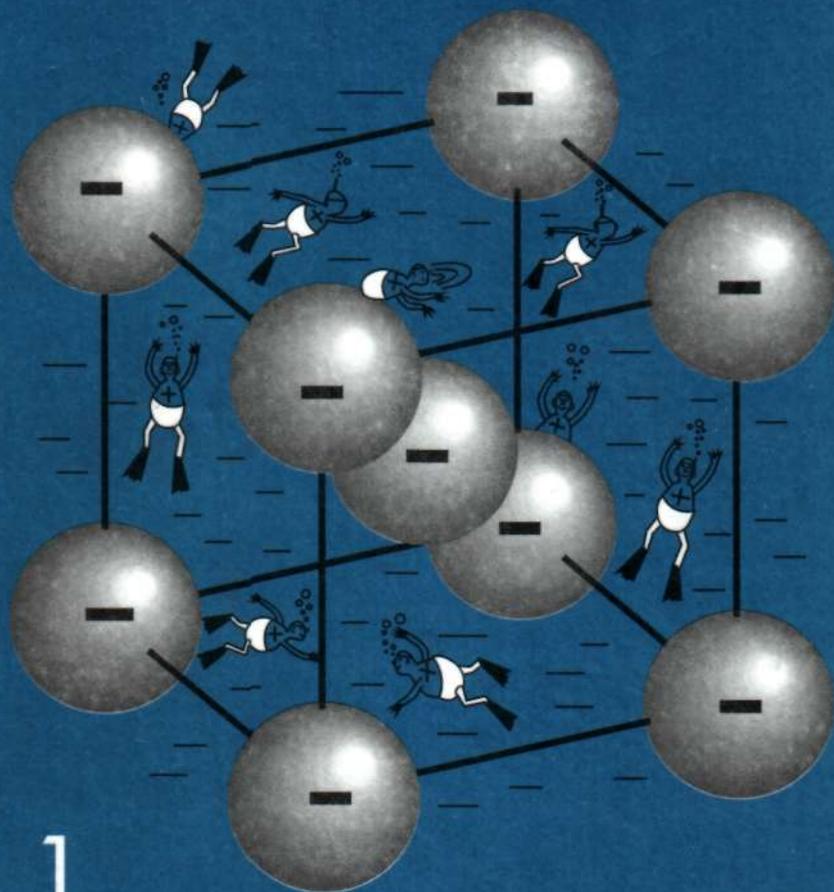


А.К.ИВАНОВ-ШИЦ, И.В.МУРИН

ИОНИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА



ТОМ 1

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ РАН

А. К. Иванов-Шиц
И. В. Мурин

**ИОНИКА
ТВЕРДОГО
ТЕЛА**

Том I



Издательство Санкт-Петербургского университета
2000

УДК 54-16+541.13:538.9

ББК 24.5

И20

Рецензенты д-р хим. наук проф. А.Р.Кауль (Моск. гос. ун-т),
д-р хим. наук проф. А.Я.Нейман (Уральск. гос. ун-т)

*Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета
С.-Петербургского государственного университета*

Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.

И20 Ионика твердого тела: В 2 т. Т. I. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. — 616 с.
ISBN 5-288-02745-5 (т. 1), ISBN 5-288-02746-3

В книге рассмотрены наиболее актуальные проблемы ионики твердого тела — синтез и характеристика различных твердых электролитов, физические основы и применение физико-химических и ядерно-физических методов для исследования особенностей ионного транспорта в твердых электролитах. Большое внимание уделено основным представлениям физики и химии суперионных материалов, процессам переноса заряда в них, а также компьютерным методам моделирования таких материалов. Приведены детальные сведения о большинстве известных в настоящее время катионных проводников: кристаллическая структура, фазовые переходы, явления переноса.

Книга предназначена для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области химии и физики твердого тела, электрохимии и материаловедения.

ББК 24.5

*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 95-03-106630)*



ISBN 5-288-02745-5 (т. 1)
ISBN 5-288-02746-3

© А.К. Иванов-Шиц,
И.В. Мурин, 2000
© Издательство
С.-Петербургского
университета, 2000

Научное издание

Алексей Кириллович Иванов-Шиц, Игорь Васильевич Мурин

ИОНИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Том 1

Редактор Э. Горелик

Художественный редактор Е. Егорова

Компьютерная верстка Ю. Тауриной

Лицензия ЛР № 040050 от 15.08.96

Подписано в печать 25.12.2000. Формат 70×100¹/₁₆. Уч.-изд. л. 57,24

Усл. печ. л. 50,05. Тираж 700 экз. Заказ № 120

Издательство Санкт-Петербургского университета

199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9

ЦОП типографии Издательства СПбГУ
199034, С.-Петербург, наб. Макарова, 6

*Нашим родителям
посвящается*

От авторов

Ионика твердого тела как область науки, лежащая на пересечении физики и химии твердого тела, электроники и электрохимии, кристаллографии и неорганической химии, материаловедения и энергетики получила широкое признание в последние 10–15 лет. В нашей стране начало исследованиям твердых электролитов было положено в 60-е годы в Институте электрохимии УрО РАН, Екатеринбург (школа акад. С.В. Карпачева; профессора В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев и С.Ф. Пальгуев), СПбГУ (проф. А.Н. Мури́н), МГУ (работы акад. Ю.Д. Третьякова), Институте новых химических проблем, Черногоровка (проф. Е.А. Укше, д-р хим. наук Н.Г. Буку́н), Институте электрохимии, Москва (канд. техн. наук В.С. Боровков, д-р хим. наук Ю.Я. Гуревич). В последние годы в связи с открытием большого числа новых материалов с высокой ионной проводимостью, созданием макетов полностью твердотельных топливных элементов, новыми теоретическими подходами к изучению явлений аномально быстрого ионного переноса в конденсированных средах и использованием новых мощных экспериментальных методик в мире отмечается все более возрастающий интерес к суперионным проводникам и устройствам на их основе.

Данная книга задумана как обзор современного состояния ионики твердого тела как в тех областях, развитие которых позволяет изложить уже устоявшиеся понятия, так и в тех, в которых работы были начаты в последние годы.

Авторы глубоко признательны своим учителям, которые во многом определили научные интересы: проф. Б.А. Струкову, проф. А.Н. Мури́ну, канд. техн. наук В.С. Боровкову, докт. хим. наук Ю.Я. Гуревичу, канд. физ.-мат. наук Б.Г. Лурье.

Мы признательны профессорам М.В. Перфильеву, В.Н. Чеботину, А.М. Коломойцу, В.М. Бузнику, Ю.И. Харкацу, В.И. Симонову, И. Скуману за полезное обсуждение многих затрагиваемых в книге вопросов. Замечания и пожелания рецензентов книги, профессоров А.Я. Неймана и А.Р. Кауля, несомненно способствовали улучшению монографии.

Хочется поблагодарить наших коллег А.Б. Быкова, О.В. Глумова, Л.Н. Демьянец, Б.А. Максимова, О.К. Мельникова, А.Ф. Привалова, А.А. Пронкина, Б.П. Соболева, Н.И. Сорокина, В.А. Тимофееву, Ю.В. Широкова, П.П. Федорова, Л.А. Цветнову, вместе с которыми был выполнен ряд работ, обсуждаемых в книге. Большую помощь в техническом оформлении рукописи оказали О.С. Антонова, Л.П. Богданова, С.Р. Тхархакова.

Наконец, мы с полной уверенностью осознаем, что книга не была бы написана без огромной поддержки со стороны наших жен и детей, которым выражаем свою любовь.

Книга выходит в двух томах. В первом обсуждаются способы синтеза твердых электролитов и экспериментальные методы их исследования, а также рассматриваются катионные проводники (за исключением протонных проводников). Во втором будут рассмотрены протонные и анионные проводники, основные теоретические подходы к описанию эффекта быстрого ионного переноса, а также проблемы, связанные с использованием суперионных проводников.

В конце ряда разделов после основного списка литературы помещен дополнительный, в котором приведены работы, вышедшие в самое последнее время.

Авторы надеются на благосклонность читателей и будут благодарны за все критические замечания и пожелания.

Глава I

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все большее внимание привлекают новые твердотельные непроводящие материалы (проводники второго рода) с высокой ионной проводимостью: их называют суперионными проводниками (СИП) или твердыми электролитами (ТЭЛ) (в англоязычной научной литературе — superionic conductors, solid electrolytes или fast ion conductors). Как известно, при нормальных условиях ионный перенос в обычных твердых телах — как кристаллических, так и аморфных — не очень значителен и при комнатной температуре проводимость σ не превышает 10^{-10} – 10^{-12} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ [1]. Поскольку ионная проводимость имеет термоактивационный характер, то по мере увеличения температуры величина σ растет, однако даже в окрестности точки плавления она редко превышает 10^{-3} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ (здесь не рассматриваются эффекты “предплавления” твердых тел, см., например, [2]). Однако аномально высокая ионная проводимость ТЭЛ наблюдается при температурах, существенно более низких, чем температура их плавления. На рис. I.1 показана проводимость некоторых СИП в сравнении с обычными ионными кристаллами и жидкими электролитами. Электропроводность “хороших” ТЭЛ составляет 10^{-1} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ (при комнатной температуре!), что по порядку величины близко к проводимости расплавов и концентрированных растворов жидких электролитов. Таким образом, речь идет о материалах, сочетающих свойства жидкостей (проводимость, характерная для расплава или раствора, ионная термоЭДС) и твердых тел (механическая жесткость кристаллов).

Первые упоминания о высокой проводимости ионных кристаллов относятся, по видимому, к началу XIX в., когда в 1833 г. Фарадей [3] отметил аномально высокую электропроводность сульфида серебра, сравнимую со значениями σ для металлов. Через год, при исследовании фторида свинца, он обнаружил резкое изменение электропроводности кристалла при 450°C [4]; в настоящее время этот эффект известен как фарадеев (размытый) фазовый переход в кристаллах со структурой флюорита.

Первым оксидным ТЭЛ можно считать керамику состава (масс.%) 85ZrO $_2$ –15Y $_2$ O $_3$, которую Нернст в 1899 г. использовал в качестве материала для ламп накаливания [5]. В 1914 г. при исследовании иодистого серебра Тубандт и Лоренц [6] обнаружили фазовый переход (при 147°C), в результате которого электропроводность скачком меняется более чем на три порядка, достигая величины $1 \cdot 10^{-1}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ с последующим слабым ее повышением вплоть до плавления кристалла. Далее проводимость AgI даже слегка уменьшается (примерно на 7%). Следует отметить работы Каммера и Уэбера (1967 г.) [7,8], которые сообщили об электролитических свойствах β -глинозема и использовании этого материала в серно-натриевом аккумуляторе. В то же время Брэдли и Грин (и независимо от них) Оуэнс и Агью [9,10] синтезировали новый серебропроводящий электролит RbAg $_4$ I $_3$, проводимость которого при комнатной температуре долгое время была рекордно высокой (0,35 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$).

В настоящее время известно большое количество ТЭЛ, в которых проводимость обеспечивается самыми различными катионами — одно-, двух- и трехзарядными (Ag $^+$, Cu $^+$, Li $^+$, Na $^+$, K $^+$, Rb $^+$, Tl $^+$, Cs $^+$, Ca $^{2+}$, Zn $^{2+}$, Mg $^{2+}$, Pb $^{2+}$, Al $^{3+}$, Sc $^{3+}$, Ce $^{3+}$, Eu $^{3+}$), а также анионами (F $^-$, Cl $^-$, Br $^-$, O $^{2-}$, S $^{2-}$). Существуют материалы, где носителями зарядов служат одновременно ионы двух сортов, например, Ag $^+$ и Hg $^{2+}$ в Ag $_2$ HgI $_4$ или сокатионная проводимость в твердых рас-

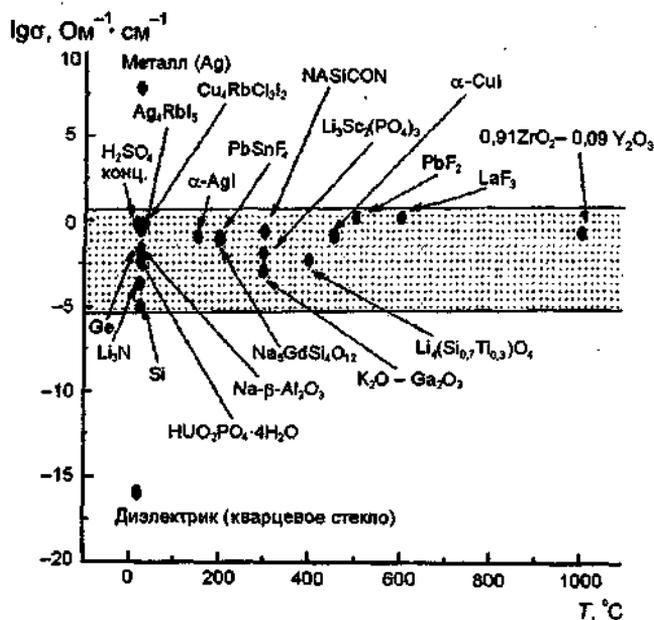


Рис. 11. Электропроводность наиболее интересных ионных проводников в сравнении с жидкими электролитами, полупроводниками, металлами и диэлектриками. Выделенный сектор представляет важную с практических позиций область значений проводимости.

творах $(\text{Na}, \text{K})\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$; возможно, ионы трех сортов (K^+ , Rb^+ , Cs^+) являются подвижными в системах $[\text{0},75(1-x)\text{Rb}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{FeO}_2-x\text{CsFeO}_2]\text{0},25\text{TiO}_2$ [11].

Предлагаемая читателям монография посвящена детальному описанию методов получения ТЭЛ, характеристики их необычных свойств и анализу возможных применений этих материалов в различных практически важных приборах и устройствах.

Для удобства дальнейшего чтения книги ниже будут изложены основные понятия физики и химии дефектных материалов, некоторые подходы к структурному описанию кристаллических тел, а также обсуждены процессы переноса в разупорядоченных средах и дан краткий обзор существующих в настоящее время суперионных материалов.

§1. Теория дефектов в ионных кристаллах

Сложившиеся к началу XX столетия представления о твердых телах как о кристаллических решетках, составленных из регулярно повторяющихся структурных единиц, не позволяли объяснить явления переноса вещества и электрического заряда в этих материалах.

Понятие о термических, точечных дефектах впервые было предложено в 1926 г. Э.И. Френкелем при рассмотрении механизма электропроводности ионных кристаллов [12]. При этом предполагалось, что в результате тепловых флуктуаций часть катионов покидает свои нормальные места, переходя в междоузлия, образуя равное количество вакансий и междоузельных катионов данного сорта. Такой тип дефектов получил впоследствии название "дефекты по Френкелю". Галогениды серебра AgCl и AgBr , нитраты щелочных металлов являются примером систем с преобладанием дефектов по Френкелю. Фториды щелоч-

ноземельных элементов (ЩЗЭ) обладают антифренкелевскими дефектами, т.е. в них при тепловом равновесии существуют равные количества вакансий анионов фтора и междоузельных анионов фтора. В 1935 г. В. Шоттки показал, что в ионных кристаллах может реализоваться такой предельный случай, когда равное число катионов и анионов уходит из нормальных мест в решетке на поверхность кристалла, создавая катионные и анионные вакансии и сохраняя при этом условие электронейтральности объема кристалла в целом [13]. Преобладающий тип дефектов по Шоттки имеют щелочногалоидные кристаллы.

Теоретически возможно существование антишоттковских дефектов — равное количество катионов и анионов в междоузельных положениях, однако они пока не обнаружены ни в одной реальной кристаллической структуре.

Анализ большого числа стехиометрических ионных кристаллов позволяет сделать вывод, что наиболее распространенным типом разупорядоченности являются дефекты по Шоттки.

Существование неконтролируемых примесных ионов или примеси (область малых концентраций), специально введенной в кристаллические объекты при легировании их в процессе выращивания, является также распространенным типом точечных дефектов.

Точечные дефекты термодинамически обратимы, поскольку их концентрация в твердом теле зависит от температуры и давления. Эти дефекты зачастую могут легко двигаться в кристалле посредством скачков атомов или ионов в междоузлиях либо в результате миграции вакансий, что эквивалентно смещению структурных элементов в направлении, обратном тому, в котором диффундируют дефекты. Очевидно, что явление переноса вещества тесно связано с существованием дефектов.

Теория точечных дефектов — одна из наиболее важных частей современной физической химии и физики твердого тела. Наличие точечных дефектов во многом определяет физико-химические свойства твердого тела, такие, как электропроводность ионных кристаллов, их оптические и полупроводниковые свойства, каталитическую активность, реакционную способность твердых тел и т.д.

Теория дефектов дает возможность количественно интерпретировать все физико-химические явления, связанные с существованием точечных дефектов в кристаллических твердых телах. Здесь рассмотрим лишь главные принципиальные концепции теории дефектов, которые прежде всего связаны с процессами переноса вещества в твердых телах. Основные положения теории дефектов были разработаны Френкелем, Иостом, Вагнером, Шоттки [12–15]. Затем эта теория была развита Хауффе, Верверем и Лидьярдом, давшим возможность объяснить эффект влияния примесей на характер и степень разупорядоченности ионных кристаллических решеток [1, 16]. В 60-е годы значительный вклад в теорию точечных дефектов был сделан Крегером и Винком [17]. Впоследствии были обнаружены существенные ограничения в области применения термодинамической теории, так как стало известно, что структура дефектов в кристаллах с большой степенью отклонения от стехиометрии либо при повышенных концентрациях второй компоненты в смешанных кристаллах, как правило, более сложная, чем та, которая предполагается классической теорией точечных дефектов.

Однако необходимо подчеркнуть, что в большинстве случаев концентрация точечных дефектов даже при очень высоких температурах не превышает предельного значения. Это имеет место в случае галидов, сульфидов, оксидов металлов основных групп периодической системы, а также применимо к значительному количеству оксидов переходных металлов. Потому теория точечных дефектов является важной и постоянно развивающейся основой интерпретации экспериментальных результатов при изучении многих физико-химических свойств твердых тел. В первом приближении можно ограничиться случаем невзаимодействующих дефектов, а затем учесть дальнедействующее кулоновское взаимодействие.

Статистическая механика позволяет установить вид функции Гиббса $G(P, T, n_i)$ для заданного числа различных дефектов n_i (i — тип дефекта). При отсутствии взаимодействия дефектов функция Гиббса имеет вид

$$G = G_0(P, T) + \sum_{i=1}^m n_i g_i - kT \ln \Omega(n_i), \quad (1)$$

где $G_0(P, T)$ — функция Гиббса совершенного (бездефектного) твердого тела, содержащего полное число атомов, в то время как g_i — свободная энергия образования дефекта типа i , а Ω — число возможных распределений ($\dots n_i \dots$) дефектов.

В своей классической работе "Теория упорядоченных смешанных фаз" Вагнер и Шоттки [18] впервые сформулировали понятие дефектов как структурных элементов кристаллической решетки реального твердого тела, показав, что термодинамически равновесные значения тепловых дефектов в кристалле n , можно получить из условия минимума энергии Гиббса, когда

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T=\text{const}} = 0. \quad (2)$$

Часто вводится понятие химического потенциала, определяемого как частная производная от энергии Гиббса по числу соответствующего дефекта:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \neq n_i}. \quad (3)$$

В случае предельного разбавления величина химического потенциала имеет вид

$$\mu_i = g_i(P, T) + kT \ln([i]/z_i), \quad (4)$$

где $[i]$ — молярная доля дефекта i , а z_i — сумма по всем состояниям, возможным для отдельного изолированного дефекта. Величина z_i должна быть найдена для каждого типа дефектов в отдельности.

Второй подход к описанию равновесных точечных дефектов связан с применением закона действующих масс [17]. В этом случае концентрации дефектов выражают в виде экспоненциальных зависимостей от температуры. Так, например, в случае нарушений по Шоттки вакансии находятся в термодинамическом равновесии с ионами, расположенными в узлах решетки, либо на внешней поверхности кристалла. Для ионного кристалла типа M^+X^- (скажем, KCl) можно получить выражение закона действующих масс:

$$\left(\frac{n}{N} \right) \left(\frac{n}{N} \right) = \exp \left(- \frac{g_f}{kT} \right) = K^{-1}, \quad (5)$$

где N — число нормальных катионных (или анионных) позиций в кристалле; n — число вакансий одного знака; g_f — свободная энергия по Гиббсу при постоянных давлении и температуре, необходимая для создания дефекта по Шоттки; K — константа равновесия образования дефектов по Шоттки. В случае дефектов по Френкелю (скажем, для AgCl) выражение закона действующих масс будет выглядеть аналогично:

$$\left(\frac{n'}{N_1} \right) \left(\frac{n'}{N_1'} \right) = \exp \left(- \frac{g_f'}{kT} \right) = K^{-1}, \quad (6)$$

где n' — число катионных вакансий и число междоузельных катионов; N_1 — число катионных мест в кристалле; N_1' — число доступных для катионов междоузельных мест; g_f' — свободная энергия по Гиббсу образования дефекта по Френкелю; K — константа равновесия образования дефектов по Френкелю.

Если принять x_1 и x_2 за молярные доли двух взаимно дополняющих друг друга дефектов, можно обобщить выражения (5) и (6) в обычной форме произведения растворимостей:

$$x_1 \cdot x_2 = K^{-1}. \quad (7)$$

Известно, что величина g_f содержит энтальпийный и энтропийный члены:

$$g_f = h_f - Ts_f = u_f + Pv_f - Ts_f. \quad (8)$$

Обычно экспериментально определяемые разными авторами значения энтальпии образования дефектов h_f имеют существенный разброс. Так, например, для CdF_2 $h_f = 2,1+2,8$ эВ, для CaF_2 $h_f = 2,2+2,8$ эВ, для SrF_2 $h_f = 1,7-2,3$ эВ [19]. Соответствующие значения энтропии s_f известны хуже, хотя следует ожидать, что они не больше $10 k$, т.е. того же порядка, что и для щелочногалогидных кристаллов. Объем образования дефектов v_f по порядку величины близок к молекулярному объему v_m . Слагаемое Pv_f не является существенным, если P не превосходит величину в несколько килобар.

Перемещение ионов в решетке из одной позиции в соседнюю на расстояние l , осуществляемое как по вакансионному, так и по междоузельному перескоковому механизму, связано с преодолением движущимся ионом потенциального барьера, который возникает в результате электростатического (в первом приближении) взаимодействия перемещающегося иона с окружающими ионами.

Энергетический барьер U (точнее, свободная энергия активации при постоянных давлении и температуре) изменяется при наложении электрического тока. Нетрудно показать [1], что при малой напряженности поля подвижность u (которая определяется как скорость движения носителя заряда q в единичном поле) будет

$$u = (v_0 l^2 q / kT) \exp(-U/kT), \quad (9)$$

здесь v_0 — частота попыток перескока частицы из своей позиции в соседнюю, k — константа Больцмана, T — температура.

В самом общем случае электропроводность σ описывается соотношением

$$\sigma = nqu, \quad (10)$$

где n — концентрация подвижных частиц. Таким образом, из (9) и (10) получаем

$$\sigma = (n v_0 l^2 q^2 / kT) \exp(-U/kT). \quad (11)$$

В случае кристалла с разупорядочением по Френкелю число междоузельных ионов n , может быть записано в виде (см. уравнение (6))

$$n_i = \sqrt{N_1 N'_1} \exp\left(-\frac{g'_f}{2kT}\right). \quad (12)$$

Поэтому проводимость, обусловленную междоузельными ионами, можно представить как

$$\sigma = \left(\sqrt{N_1 N'_1} v_0 l^2 q^2 / kT\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \exp\left(-\frac{g'_f}{2kT}\right). \quad (13)$$

Уравнение (13) часто преобразуют к виду

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (14)$$

где $E_a = U + g'_f/2$. Подобное выражение может быть написано и для проводимости, определяемой вакансиями. В этом случае $E_a = U + g'_f/2$. Соотношение (14) называется уравнением Аррениуса или уравнением Аррениуса—Френкеля.

При достижении некоторого критического значения концентрации дефектов (порядка 0,1%) взаимодействие точечных дефектов приводит к образованию квазихимических комплексов и кластеров дефектов, а также суперструктур и отдельных фаз. Квазихимические

комплексы и кластеры дефектов остаются связанными при определенных термодинамических условиях длительное время и могут участвовать в физико-химических процессах как самостоятельный тип дефектов.

В кристалле (в целом электронейтральном), содержащем в общем случае несколько сортов точечных заряженных дефектов, кулоновское взаимодействие приводит к такому распределению заряженных дефектов, что вокруг каждого из них образуется противоположно заряженное "облако Дебая—Хюккеля", экранирующее кулоновское поле, подобно тому, как происходит в жидких электролитах. При этом электрический потенциал $\phi(r)$ данного дефекта с эффективным зарядом (ze) пропорционален величине $(ze)\exp(-k'r)/r$, где $k' = \left[\frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum n_i(z_i e)^2 \right]^{1/2}$, z_i — зарядность дефекта i -го сорта,

ϵ — диэлектрическая проницаемость материала.

Величина k' имеет размерность обратной длины, а $r_D = (k')^{-1}$ представляет собой так называемый дебаевский радиус, определяющий расстояние, на котором происходит основное падение потенциала ϕ .

Для ионных кристаллов теория Дебая "работает" при низких концентрациях точечных дефектов $x, < (10^{-5} + 10^{-4})$. Учет постоянной экранирования в среднем приводит к уменьшению эффективной энергии образования дефектов приблизительно на 0,1 эВ и тем самым к увеличению равновесной концентрации дефектов при фиксированной температуре.

В ионных кристаллах помимо точечных дефектов присутствуют также термодинамически необратимые дефекты, которые существенно сказываются на ряде различных физических свойств кристаллов. Это прежде всего макроскопические дефекты — трещины, изломы, поры, имеющие размер около 10^{-3} см; и микроскопические — мозаичная структура, блоки, различные типы дислокаций [19].

§2. Основные представления физики и химии суперионных материалов

2.1. Структурные особенности

С известной степенью условности к СИП относятся соединения с проводимостью выше $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и (что не менее важно) низкими энергиями активации, $E_a < 0,4$ эВ. Такие высокие значения электропроводности обусловлены во многом особенностями атомного строения рассматриваемых материалов, а точнее, особым (зачастую уникальным) характером разупорядочения одной или нескольких подрешеток кристалла (ионных подсистем).

Развитые ранее классические представления о природе и механизмах ионной проводимости не могут объяснить столь высокие значения проводимости или коэффициента диффузии, реализуемые в ТЭЛ. Действительно, из уравнения (10) следует, что для обеспечения высокой проводимости желательны участие максимально возможного числа ионов (высокая концентрация носителей n) с наибольшей подвижностью u . Это означает, что ковалентные связи в кристалле должны быть слабыми. Качественное рассмотрение данной проблемы позволяет сформулировать дополнительные условия существования суперионной проводимости, основанные на структурных особенностях материала [20, 21]:

1. Энергетически эквивалентных кристаллографических позиций (в элементарной ячейке) для размещения потенциально подвижных ионов должно быть больше, чем самих ионов.

2. Энергия разупорядочения ионов по позициям и энергия, затрачиваемая на движение, должны быть малыми. Энергетические барьеры между соседними позициями должны быть небольшими (в сравнении с kT), что в случае выполнения первого условия приведет к статистическому распределению мобильных ионов по "разрешенным" решеточным позициям.

3. Необходимо существование связанной сетки "каналов" для движения ионов, в противном случае быстрым будет лишь "локальное" движение частиц (в пределах одной или нескольких элементарных ячеек).

Следует отметить, что в обычных ионных проводниках, как указывалось выше, носителями заряда служат дефекты: термически возбужденные междоузельные ионы или вакансии ионов в кристаллической решетке. Выражения для концентрации дефектов определяются уравнениями (5), (6), и для примера укажем концентрации подвижных носителей заряда:

Соединение.....	NaCl	LiI	AgBr	β -AgI	α -AgI	RbAg ₄ I ₃	Na- β -Al ₂ O ₃	Na- β' -Al ₂ O ₃
n , см ⁻³	10 ¹⁰	10 ¹⁷	10 ¹⁸	10 ²⁰	10 ²²	10 ²²	2·10 ²¹	5,4·10 ²¹

При этом видно, что при средней температуре 150°C значения n намного меньше общего числа ионов n_0 . В настоящее время нет достаточно надежных способов определения концентрации носителей заряда в СИП, однако зачастую считают, что во многих серебропроводящих электролитах или в Na- β -Al₂O₃ все катионы серебра или натрия участвуют в процессе транспорта, т.е. их число не зависит от температуры и очень велико.

Нетрудно понять, что указанные дополнительные условия будут выполнены лишь для кристаллов с собственным структурным разупорядочением, т.е. в материалах, в которых для одного или нескольких сортов атомов отсутствует дальний порядок в их пространственном расположении, хотя для остальных частиц дальний порядок сохраняется. Рассмотрим для примера упрощенную структуру модельного кристалла α -AgI (рис. I.2). Кристаллический каркас "держат" анионы иода, а ионы серебра распределены в основном по 12 тетраэдрическим позициям (подробнее см. гл. IV, § 1). Именно для такой ажурной структуры, в которой нарушен дальний порядок для одного типа атомов, было введено наглядное (может быть, не совсем строгое и удачное) понятие "квазирастворенной подрешетки" и считалось, что жесткая анионная подрешетка находится в "катионном расплаве".

Анализ распределения электронной (ядерной) плотности различных кристаллов показывает, что подвижные частицы относительно свободно двигаются по всему объему кристалла (рис. I.3), за исключением объема, занятого ионами неподвижного остова. Поэтому здесь более разумно говорить не об "ионном расплаве", а о существовании (на макроуровне) в матрице кристалла "связного проводящего пространства". Такое качественное рассмотрение находит подтверждение в полиэдрическом представлении одной из подрешеток кристалла (см., например, рис. I.4) и в расчетах парных корреляционных функций, когда катион-анионные взаимодействия описываются в рамках модели жестких сфер (модель исключенного объема [22]).

Все ТЭЛ можно разделить на несколько типов в соответствии с величиной ионной проводимости и особенностями кристаллического строения. К настоящему времени обнаружено и изучено значительное (см. гл. IV) количество кристаллов с собственным структурным разупорядочением, причем число их непрерывно возрастает. Наиболее ярким представителем ТЭЛ со структурным разупорядочением является соединение RbAg₄I₃, проводимость которого, осуществляемая разупорядоченными катионами Ag⁺, при комнатной температуре составляет 0,35 Ом⁻¹·см⁻¹ (для сравнения заметим, что эта величина более чем на 16 порядков превышает ионную проводимость поваренной соли при той же температуре).

Другой тип суперионных материалов представляют вещества, высокая ионная проводимость которых обусловлена большой концентрацией гетеровалентных примесных ионов, активирующих разупорядочение структуры. Например, если в решетку CaF₂ вводится дополнительно LaF₃, то ионы La⁺³ встраиваются в подрешетку Ca⁺². Однако ввиду различия зарядов Ca⁺² и La⁺³ в таком смешанном кристалле (твердом растворе) для того, чтобы ком-

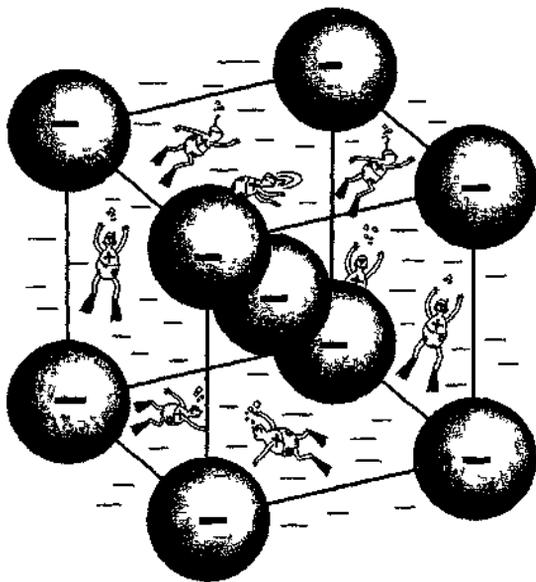


Рис 12 Схематическое изображение "расплавленной катионной подрешетки" серебра в модельном кристалле α -AgI (крупные шары — анионы иода)

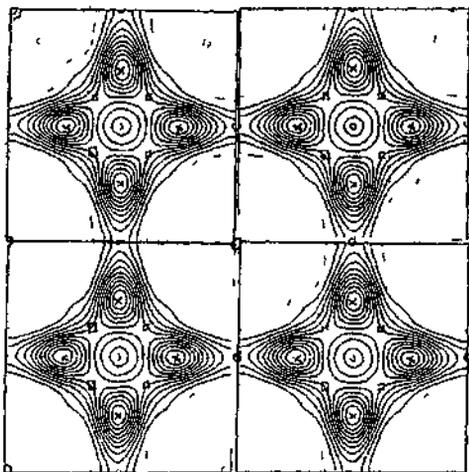


Рис 13 Фурье-синтез плотности рассеяния нейтронов α -AgI (показано сечение $(x0z)$ по 4 граням куба)

Видна только плотность катионов серебра в тетраэдрических (12d) позициях (x) Октаэдрические положения 6b (o) являются локальными минимумами плотности Тригональные 24h-позиции (□) проявляют свойства седловой точки

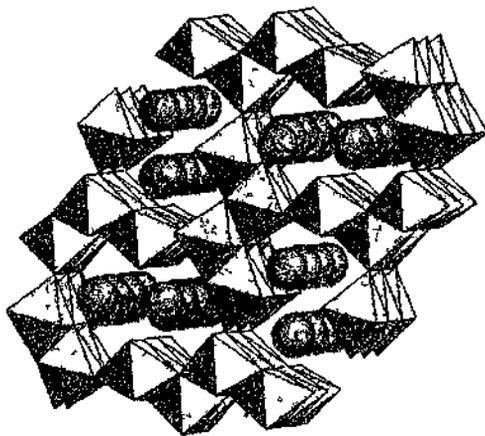


Рис 14 Полиэдрическое представление кристаллической структуры $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$

Шарики — катионы натрия в каналах проводимости, образованных октаэдрами TiO_6

пенсировать избыточный заряд ионов лантана, возникает избыток анионов фтора, что и приводит к разупорядочению фторной подрешетки. Если удастся создать материалы с большим отклонением от стехиометрии (сильно нестехиометрические гетеровалентные твердые растворы), т.е. с высокой концентрацией избыточных ионов F^- , то в них будет наблюдаться значительная ионная проводимость. Так, электропроводность нестехиометрической фазы $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ при $x = 0,3$ на 6 порядков превышает σ чистой матрицы SrF_2 [23], а в тисонитоподобных кристаллах LaF_3 — гетеровалентные изоморфные замещения приводят также к увеличению σ на 3–4 порядка [24]. Описанные выше системы называются примесными твердыми электролитами или твердыми электролитами с примесной разупорядоченностью. Примерами примесных ТЭЛ могут служить также твердые растворы вида $MO_2-M'O_x$, где $M = Zr, Hf, Ce$; $M' = Y, Ca$. Их ионная проводимость, осуществляемая анионами кислорода, составляет $1-10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $1000-1500^\circ\text{C}$. Среди натрийпроводящих материалов укажем твердые растворы $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ (NASICON) с проводимостью порядка $1 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C .

Наконец, к СИП причисляют стеклообразные тела, обладающие заметной ионной проводимостью благодаря наличию электроактивных примесей. Как известно, в стеклах отсутствует дальний порядок, поэтому здесь нельзя говорить о создании правильной системы “каналов проводимости”, связывающих “решетку” регулярных точек, как происходит в кристаллических ионных проводниках. Ионные оксидные стекла состоят из “стеклообразователя” (SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3 и т.п.) и “стекломодификатора” (Na_2O, K_2O, Ag_2O и т.п.). Стеклообразователь формирует сетку стекла, а модификаторы разрывают в результате химической реакции замкнутую сетку и нарушают связи двух матричных катионов с анионами кислорода. Щелочные катионы (или катионы серебра), расположенные в свободном пространстве между мостиковыми и немостиковыми атомами кислорода, являются слабо-связанными с разупорядоченной сеткой и обеспечивают проводимость материала.

В 1970 г. впервые было показано, что некоторые комплексы краун-эфиров с галогенидами щелочных металлов, такие, как $C_{18}M^+X^-$ (где C_{18} — дибензо-18-краун-6), проявляют электропроводность, обусловленную подвижностью аниона X^- , в то время как противоион M^+ прочно связан с лигандом [25].

Однако эти комплексы не привлекли большого внимания из-за сравнительно низкой проводимости. Спустя несколько лет Райт [26] и Армант [27] показали, что можно достичь достаточно высокой катионной проводимости в полимерных комплексах (или композитах), образованных солями щелочных металлов (таких, как $LiCF_3SO_3$ и $NaSCN$) и полиэтиленоксидом (ПЭО) $(CH_2CH_2O)_n$ или полипропиленоксидом (ППО) $(CH_2-CH(CH_3)-O)_n$.

Обычно твердые полимерные электролиты могут быть представлены как $(ПЭО)_xLiCF_3SO_3$, где x — число атомов кислорода в расчете на один катион. Электропроводность по щелочным катионам для типичных полимерных ТЭЛ при комнатной температуре составляет от $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (для $(ПЭО)_{19}-NaI$) до $10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (для $(ПЭО)_{4,5}-LiBF_4$; $(ПЭО)_8-CsSCN$; $(ППО)_9-LiCF_3SO_3$; $(ППО)_{12}-NaCF_3SO_3$) [27].

Формально считается, что ионная проводимость обусловлена подвижностью катионов, образующих клатраты в спиральных макромолекул ПЭО либо ППО, и каналами проводимости являются такие спирали. Однако результаты, полученные методами рентгеновского анализа на монокристаллах $(ПЭО)_4-KSCN$, показали отсутствие катионов K^+ и анионов внутри спирали ПЭО [28]. В настоящее время принято считать, что подобные комплексы полимеров состоят из трех фаз: кристаллической фазы ПЭО—MX, кристаллической фазы самого ПЭО и аморфной фазы ПЭО с внедренной солью MX. Такая композитная аморфная фаза ведет себя как раствор при температурах выше температуры стеклования T_g и обычно ответственна за ионную проводимость. Считается, что катионы M^+ переносятся в результате ло-

кального движения полимерных цепей, хотя центры масс макромолекул находятся в покое. Полимерные ТЭЛ не ограничиваются лишь такими простыми полиэфирами, как ПЭО и ППО. В данное время большое внимание уделяется полифосфазенам ($-\text{N}=\text{P}(\text{Cl}_2)-$)_n и их производным, так как они имеют очень низкую температуру стеклования [29]. Типичным соединением этих неорганических полимеров является поли(бис-(метоксизтоксизтоксид)фосфазен)(=МЕЕР), синтезированный в реакции полифосфазена с натриевой солью 2-(2-метоксизтоксиз)этанола и образующий аморфные комплексы с различными солями металлов, такими, как LiBF_4 (1:1), $\text{Li}_2\text{O}_2\text{C}(\text{CF}_2)_3\text{CO}_2$ (1:2) и т.д. Так, например, электропроводность полимерного комплекса с AgCF_3SO_3 — $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C.

Полимерные ТЭЛ имеют существенные преимущества перед другими ТЭЛ в практическом плане в связи с легкостью получения тонких пленок.

2.2. Фазовые переходы

Для большинства ТЭЛ со структурным разупорядочением характерно существование определенной для каждого вещества "критической температуры", при которой происходит скачкообразное изменение ионной проводимости в несколько раз или даже на несколько порядков. Именно при температуре выше критической кристалл находится в состоянии высокой ионной проводимости и является ТЭЛ. Другими словами, из известных к настоящему времени кристаллических соединений естественным образом выделяется достаточно широкий класс веществ, которые могут быть названы суперионными кристаллами. При температуре ниже критической (диэлектрическая фаза) они ведут себя как "обычные" кристаллы, при температуре выше критической — переходят в качественно новое состояние — суперионное (электролитическая фаза).

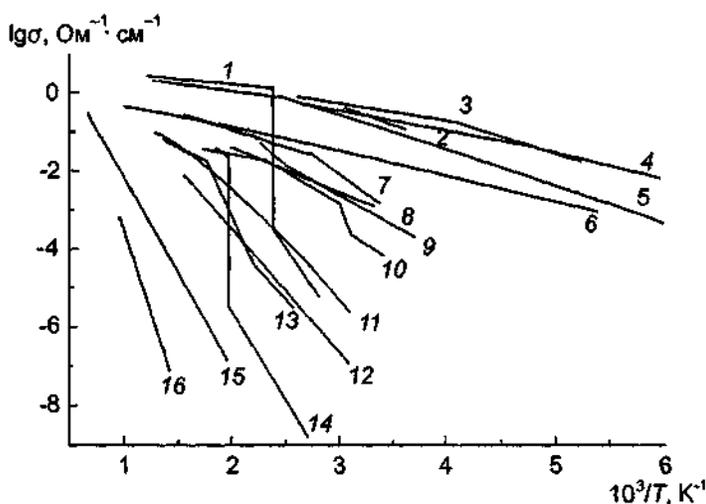


Рис 15 Температурные зависимости проводимости СИП

1 — AgI, 2 — $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}$, 3 — $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$, 4 — RbAg_4I_3 , 5 — $\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 6 — $\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 7 — PbSnF_4 , 8 — Li_3N , 9 — NASICON, 10 — $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, 11 — LISICON, 12 — $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$, 13 — $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, 14 — CsH_2PO_4 , 15 — $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.15}$, 16 — CaF_2

В противоположность суперионным кристаллам ТЭЛ с примесным разупорядочением обычно не обнаруживают резкого температурного скачка ионной проводимости, хотя, благодаря фазовым переходам, сопровождающимся перераспределением примесей, иногда могут иметь место аномалии в температурной зависимости ионной проводимости.

В гл. IV приведены достаточно подробные данные об особенностях структуры и ионной проводимости ТЭЛ указанных выше типов. Полный температурный интервал высокой ионной проводимости (более $0,1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), "покрываемый" всей совокупностью известных ТЭЛ (многие десятки соединений), составляет более 1,5 тыс. градусов, что ясно видно из рис. 1.5.

2.3. Процессы переноса заряда в суперионных проводниках

В ТЭЛ два типа заряженных частиц могут принимать участие в процессах переноса заряда. Во-первых, это ионы различного сорта (катионы и анионы), а во-вторых — электроны (или электронные дырки). Как уже отмечалось в § 1, температурная зависимость ионной электропроводности описывается уравнением Аррениуса

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_d/kT),$$

где конкретный вид параметра σ_0 определяется выбором модели проводимости.

Для характеристики процессов быстрого ионного транспорта наиболее часто используют три основные модели:

1) *прыжковая модель* (модель перескоков), согласно которой движение ионов проводимости осуществляется за счет перескоков частиц из одной кристаллографической позиции в другую. В этом случае можно считать, что ион в течение времени τ^0 занимает узел решетки, а затем происходит перескок в соседнюю позицию за время τ' , причем полагается, что $\tau' \ll \tau^0$;

2) *стохастическая модель* основана на предположении, что ионы находятся в постоянном движении по подрешетке. Здесь движение иона происходит аналогично движению броуновских частиц в периодическом потенциале. Естественно, что в стохастической модели понятия τ' и τ^0 теряют смысл;

3) *модель "квазисвободных ионов"*, в которой механизм движения аналогичен механизму движения электронов в теории Друде-Лорентца, т.е. предполагается существование в суперионных кристаллах своеобразного "ионного газа".

Ясно, что в зависимости от выбора модели будут меняться и конкретный вид выражения $\sigma(T)$, и, конечно, параметры этого выражения.

Например, для прыжковой модели подвижность носителей заряда связана с частотой скачков v из одной позиции в другую соотношением

$$v = v_0 \exp(-U/kT), \quad (15)$$

где v_0 — частота попыток перескока (часто приравниваемая к частоте колебаний иона в потенциальной яме). Изменение концентрации носителей заряда от температуры может быть представлено в самом общем виде как $n = n_0 \exp(-g/kT)$, где g — энергия образования дефекта. Тогда проводимость будет описываться следующим выражением (см. (11)):

$$\begin{aligned} \sigma &= [\gamma n l^2 q^2 v_0 / kT] (1-n/N) \exp(-U/kT) = \\ &= [\gamma n_0 l^2 q^2 v_0 / kT] (1-n/N) \exp(-g/kT) \exp(-U/kT) = \sigma_0 / T \exp(-E_d/kT), \end{aligned} \quad (16)$$

где γ — геометрический множитель; N — полное число доступных эквивалентных позиций. Из эксперимента можно найти только σ_0 и E_d , и, таким образом, индивидуальные величины, входящие в σ_0 , определить не удастся¹⁾. Необходимость введения параметра $(1-n/N)$ вытекает из такого наглядного факта, что когда все позиции (по которым возможно движение частиц) заняты ($n = N$), проводимость

¹⁾ В настоящей работе на рисунках температурные кривые $\sigma(T)$ часто представлены в виде $(lg\sigma, 1/T)$ только для наглядности, чтобы было легко установить порядок величины электропроводности.

отсутствует. Очевидно, существует оптимальное соотношение между n и N , отвечающее максимальному значению σ , которое находится из условия

$$\frac{d\sigma}{dn} = 0,$$

из которого следует $n = N/2$, т. е. в оптимальных условиях занята лишь половина позиций.

В рамках модели свободных ионов ионная электропроводность определяется выражением

$$\sigma = [n^2 v q^2 / 3kT] \exp(-E_0/kT), \quad (17)$$

где E_0 — энергия связи иона проводимости в локализованном состоянии, l — средняя длина пробега иона, v — скорость движения иона,

4) *модели ионной проводимости в стеклах*. Проводимость стекол также может рассматриваться в рамках модели дефектов, считая, что в матрице стекла существует множество доступных позиций для подвижных катионов. Факторы, которые главным образом определяют электропроводность аморфных твердых тел, связаны с энергией связи подвижных ионов в их равновесных (метастабильных) положениях и потенциальными барьерами, разделяющими соседние позиции. Существуют два основных подхода к детальному описанию транспорта в непроводящих оксидных стеклах.

В модели “сильного электролита” предполагается, что все катионы участвуют в процессе проводимости. Энергия активации проводимости, E_σ , состоит из двух частей

$$E_\sigma = E_c + E_s,$$

где E_c — электростатическая энергия, E_s — упругая энергия, E_c связана с кулоновскими силами, возникающими при движении ионов, а E_s — с механическими силами, действующими на частицу при локальной деформации образца из-за ее движения. Андерсон и Стюарт показали [30], что при ряде упрощающих предположений можно получить

$$E_c = \beta q q_0 / \gamma_0 (r + r_0), \quad E_s = 4\pi G r_D (r - r_D)^2,$$

где β — параметр, связанный с диэлектрической проницаемостью ϵ_∞ , γ_0 — параметр, указывающий степень ковалентности (т. е. степень “нейтрализации” заряда ближайшими соседями), q , r и q_0 , r_0 — заряды и радиусы катиона и аниона кислорода, r_D — радиус “окна” проводимости между катионными позициями, G — модуль сдвига.

Ровейн и Суке предложили [31, 32] модель “слабого электролита”, учитывая подходы, разработанные для жидких электролитов. В этой модели считается, что при добавлении модификатора, например в виде оксида щелочного металла, происходит “отщепление” иона щелочного металла от нестикового кислорода. Именно эти катионы отвечают за ионную проводимость и двигаются до следующей позиции-ловушки. Таким образом, не все катионы принимают участие в проводимости.

Температурные зависимости проводимости аморфных материалов часто описываются не уравнением типа Аррениуса, а уравнением Фогеля–Таммана–Фулчера [33]

$$\sigma T^{1/2} = \sigma_0 \exp[-E_\sigma / k(T - T_0)], \quad (18)$$

где E_σ и T_0 — характеристические параметры.

Как будет показано в гл. IV, и для некоторых кристаллических ТЭЛ использование уравнения (18) предпочтительнее, чем (12).

Как известно, измерение проводимости ТЭЛ проводится на разных частотах и величина σ зависит от частоты приложенного электрического поля. Алмонд и Вест показали [34–36], что из частотной зависимости $\sigma(\omega)$ можно получить (при некоторых упрощающих предположениях) дополнительную информацию. Действительно, реальная часть полной проводимости может быть записана в виде

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{dc} \left(\frac{\omega}{\omega_h} \right)^\alpha = \sigma_{dc} \left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h} \right)^\alpha \right), \quad (19)$$

где σ_{dc} — значение электропроводности на постоянном токе; $\omega_h = 2\pi\nu_h$ и ν_h — частота перескоков ионов. Таким образом, обработка экспериментальных данных $\sigma(\omega)$ в соответствии с уравнением (19) позволяет определить величину ν_h и затем подвижность токонесящих частиц в ТЭЛ.

Подставляя выражение (16) в (19), имеем

$$\sigma(\omega) = \frac{\gamma_0 n_0 l^2 q^2 \nu_0}{kT} \exp\left(-\frac{g+U}{kT}\right) \left(1 + \left(\frac{f}{\nu_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)} \right)^\alpha \right), \quad (20)$$

где $\gamma_0 = \gamma(1 - \frac{n}{N})$, f — частота приложенного электрического поля. Следовательно, из температурных зависимостей ν_h и σ_{dc} можно найти энергии активации U и $g+U$. Если величины энергий активации, экспериментально определенные из $\nu_h(T)$ и $\sigma_{dc}(T)$, примерно одинаковы, это означает, что $g \approx 0$, т.е. концентрация носителей заряда не зависит от температуры и все ионы являются мобильными. В противном случае носители заряда термически активируются.

Теперь после изложения основных понятий, связанных с явлением быстрого ионного переноса в кристаллах, попробуем сделать численные оценки ионной проводимости, исходя из известных структурных данных. С этой целью среднюю скорость движения иона найдем из условия равенства его потенциальной и кинетической (тепловой) энергии:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

где m — масса иона. Поскольку частота перескока $\nu_h = v/l$, то нетрудно получить выражение

$$\sigma = \gamma q^2 n(1 - n/N) l \sqrt{\frac{3}{mkT}}. \quad (21)$$

В качестве примера рассмотрим модельный ТЭЛ α -AgI. Для него известно, что $\sigma \approx 2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ в области 300°C. В этом соединении в проводимости участвуют 2 иона серебра из каждой элементарной ячейки ($n = 2$), которые двигаются главным образом по тетраэдрическим позициям ($N = 12$). Перескоки осуществляются на расстояние около 2,85 Å. Поскольку для кубического кристалла геометрический множитель $\gamma = 1/6$, то $\sigma(573\text{K}) \approx 7 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Рассчитанная величина электропроводности примерно в 3 раза превышает экспериментальную.

Таким образом, грубые оценки верхней границы значений проводимости можно получить из рассмотренной выше простейшей модели. Конечно, такие оценки можно сделать при известных структурных параметрах СИП: числа подвижных носителей, числа доступ-

— позиций и расстояний перескока. В таблице приведены рассчитанные согласно уравнению (21) и экспериментально найденные значения σ .

Рассчитанные и экспериментальные значения проводимости некоторых серебропроводящих ТЭЛ с кубической структурой

ТЭЛ	Параметр решетки, Å	$l, \text{Å}$	$n_0 \cdot 10^{-22}, \text{см}^{-3}$	n	N	$\sigma_{\text{ис}}(573\text{K}), \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\sigma_{\text{расч}}(573\text{K}), \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
$\alpha\text{-AgI}$	5,05	2,83	1,57	2	12	2	7,2
$\alpha\text{-Ag}_3\text{SI}$	4,99	2,5	2,41	3	6	1	5,9
$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	4,80	2,4	3,44	4	12	5,1	11,4

Специфика ионки твердого тела такова, что изучение многих ее аспектов оказалось «стыке» физики конденсированного состояния, кристаллографии, химии твердого тела, органической химии и электрохимии. Использование средств из теоретического и экспериментального арсенала этих наук позволило к настоящему времени собрать обширный и многосторонний материал как фактического, так и обобщающего характера. В последние годы вышло несколько монографий, сборников статей и материалов различных научных конференций, в которых читатель может найти разнообразную дополнительную информацию, не вошедшую в предлагаемую монографию [37–67]

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов / Пер с англ БН Мационашвили М, 1962
- 2 Hayes W // Contemp Phys 1986 Vol 27, N 6 P 519
- 3 Faraday M // Phil Trans Roy Soc (London) 1833 Vol 23 P 507
- 4 Faraday M // Ann Physik 1834 Bd 107 S 247
- 5 Nernst W // Z Electrochem 1899 Bd 6 S 41
- 6 Tubandt C, Lorenz E // Z Phys Chem 1914 Bd 87 S 513
- 7 Kummer J T, Weber N // Proc Power Sources Conf 1967 Vol 21 P 37
- 8 Yao Y-FY, Kummer J T // J Inorg Nucl Chem 1967 Vol 29 P 2453
- 9 Bradley J N, Green P D // Trans Faraday Soc 1966 Vol 62 P 2069
- 10 Owens B V, Argue G R // Science 1967 Vol 157 P 308
- 11 Смирнов Н Б, Бурмакин Е И, Есина Н О, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1996 Т 32, № 4 С 536
- 12 Frenkel J // Z Phys 1926 Bd 35, Hf 8/9 S 652
- 13 Schottky W // Z Phys Chem (Abt B) 1935 Bd 29, Hf 5 S 335
- 14 Wagner C // Z Phys Chem (Abt B) 1937 Bd 38, Hf 5 S 325
- 15 Crawford J H, Sliker L M Point defects in solids New York, London 1972 Vol 1
- 16 Хауффе К Реакции в твердых телах и на их поверхности / Пер с англ М, 1962 Ч 1, 2
- 17 Крегер Ф Химия несовершенных ионных кристаллов / Пер с англ М, 1969
- 18 Wagner C, Schottky W // Z Phys Chem 1930 Bd 11 S 163
- 19 Мурын А Н Химия несовершенных ионных кристаллов Л, 1975
- 20 Van Gool W // Fast ion transport in solids / Ed W van Gool Amsterdam, 1973 P 201
- 21 Armstrong R D, Bulmer R S, Dickinson T // Ibid P 269
- 22 Бойс Дж Б, Хейес Т М // Физика суперионных проводников / Пер с англ, Ред МБ Саламон Рига, 1982 С 20
- 23 Ivanov-Schitz A K, Sorokin N I, Sobolev B P, Fedorov P P // Solid State Ionics 1989 Vol 31 P 253
- 24 Мурын И В // Изв Сиб отд АН СССР 1984 Т 2, вып 1 С 53
- 25 Owens B V // J Electrochem Soc 1970 Vol 117 P 1576
- 26 Wright P V // Brit Polym J 1975 Vol 7 P 319
- 27 Armand M B // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 131
- 28 Hibma T // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 1101
- 29 Blonsky P M, Shriver D F, Austin P, Allcock R // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 258
- 30 Anderson O L, Stuart D A // J Amer Ceram Soc 1954 Vol 37 P 573

- 31 *Ravaine D, Souquet J L // Phys Chem Glasses 1977 Vol 18, N2 P 27*
- 32 *Ravaine D Souquet J L // Phys Chem Glasses 1978 Vol 19, N5 P 115*
- 33 *Armand M B // Ann Matter Sci 1986 Vol 16 P 245*
- 34 *Almond D P, West A R Grant R // Solid State Commun 1982 Vol 55 P 1277*
- 35 *Almond D P West A R, Grant R // Solid State Ionics 1983 Vol 8, N3 P 456*
- 36 *Almond D P, West A R // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt1 P 277*
- 37 *Physics of electrolytes / Ed J Hladik London, New York, 1972 (Физика электролитов Процессы переноса в твердых электролитах и растворах / Под ред Дж Хладака, Пер с англ М, 1978)*
- 38 *Fast ion transport in solids / Ed W van Gool Amsterdam, 1973*
- 39 *Superionic conductors chemistry, physics and applications / Eds G D Mahan, W L Roth New York, 1976*
- 40 *Electrode processes in solid state ionics / Eds M Kleitz, J Dupuy Dordrecht, Boston, 1976*
- 41 *Solid electrolytes / Ed S Geller Berlin, Heidelberg, New York, 1977*
- 42 *Укше Е А, Букун Н Г Твердые электролиты М, 1977*
- 43 *Solid electrolytes / Eds P Hagenmuller, W van Gool New York, 1978*
- 44 *Чеботин В Н, Перфильев М В Электрохимия твердых электролитов, М, 1978*
- 45 *Fast ion transport in solids, electrodes and electrolytes / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy New York, Amsterdam, 1979*
- 46 *Physics of superionic conductors / Ed М В Salamon Berlin, New York, 1979 (Физика суперионных проводников / Под ред М В Саламона, Пер с англ Рига, 1982)*
- 47 *Жуковский В М, Петров А Н, Нейман А Я Вводный курс в электрохимию дефектных кристаллов Свердловск, 1979*
- 48 *Solid electrolytes and their applications / Ed E C Subbarao New York, 1980*
- 49 *Applications of solid electrolytes / Eds T Takahashi, A Kozawa Cleaveland, 1980*
- 50 *Chandra S Superionic solids Amsterdam, 1981*
- 51 *The physics of superionic conductors and electrode materials / Ed J W Perram New York, 1983*
- 52 *Progress in solid electrolytes / Eds T A Wheat, A Ahmad, A K Kurahose Canmet, Ottawa, 1984*
- 53 *Solid-state protonic conductors III for fuel cells and sensors / Eds J B Goodenough, J Jonson, A Poties Odense, 1985*
- 54 *Sudworth J L Tilley A R The sodium sulfur battery London, New York, 1985*
- 55 *Materials for solid state batteries / Eds B V R Chowdary, S Radhakrishna. Singapore, 1986*
- 56 *Гусейнов Р М Кукоз Ф И Электронные процессы в твердых электролитах Ростов-на-Дону, 1986*
- 57 *Superionic solids and solid electrolytes – recent trends / Eds A L Laskar, S Chandra New York, 1989*
- 58 *Мурыгин И В Электродные процессы в твердых электролитах М, 1991*
- 59 *Бурмакин Е И Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов М, 1992*
- 60 *Гуревич Ю Я Харкац Ю И Суперионные проводники М, 1992*
- 61 *Solid state ionic devices / Eds B V R Chowdary, S Radhakrishna Singapore, 1988*
- 62 *Recent advanced in fast ion conducting materials and applications / Eds B V R Chowdary, Q Lu, L Chen Singapore, 1990*
- 63 *Solid state ionics Materials and applications / Eds B V R Chowdary, S Chandra, S Singh, P C Srivastava Singapore, 1992*
- 64 *Solid state ionic materials / Eds B V R Chowdary, M Yahaya, I A Tahb, M M Salleh Singapore, 1994*
- 65 *Solid state ionics New developments / Eds B V R Chowdary, M A K L Dissanayake, M A Careem Singapore, 1996*
- 66 *The CRC Handbook of solid state electrochemistry / Eds P J Gellings, H J M Bouwmeester Boca Raton, New York, 1997*
- 67 *Solid state ionics Science and technology / Eds B V R Chowdary, K Lal, S A Agmhotry, N Khare, P C Srivasava, S Chandra Singapore, 1998*

Глава II

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

§ 1. Физико-химические принципы как основа систематического подхода к созданию суперионных материалов

Одной из важнейших задач ионки твердого тела является создание новых СИП и материалов со смешанным (ионно-электронным) характером проводимости. Потребность в них постоянно растет, и ее нельзя удовлетворить, ограничиваясь лишь полуэмпирическими подходами и классическими методами синтеза. Число различных материалов в ионике твердого тела столь многообразно, что решение этой сложной проблемы возможно лишь в том случае, если исследователи будут опираться на закономерности, вытекающие из общности физико-химической природы разнородных процессов и материалов.

Основные, наиболее важные фундаментальные физико-химические принципы, имеющие большое значение при создании суперионных материалов и играющие определяющую роль в целом для развития неорганического материаловедения, сформулированы в работах Ю.Д. Третьякова [1, 2]: 1) периодичности свойств неорганических соединений элементов; 2) химического, термодинамического и структурного подобия; 3) непрерывности, соответствия и совместимости компонентов равновесной системы; 4) ограничения числа независимых параметров состояния в равновесной системе; 5) структурного разупорядочения и непостоянства состава, химического, структурного и фазового усложнения системы; 6) химической, гранулометрической и фазовой однородности; 7) неравноценности объемных и поверхностных свойств; 8) метастабильного многообразия физико-химических систем; 9) одинакового эффекта, производимого различными физико-химическими воздействиями.

Частично проиллюстрируем применимость выше перечисленных принципов на примере синтеза наиболее перспективных СИП.

Принцип периодичности хорошо прослеживается на примере керамических ТЭЛ с высокой катионной и анионной проводимостью. В первом случае СИП являются соединениями металлов первой группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag), а во втором — соединениями наиболее активных неметаллов (F, Cl, Br, I, O, S).

Принципы химического, термодинамического и структурного подобия также широко использовались при создании новых СИП. Так, например, по аналогии с хорошо известным серебропроводящим твердым электролитом $RbAg_4I_5$ была сделана попытка получить $RbCu_4I_5$ [3]. Но соединение $RbCu_4I_5$ не могло быть синтезировано из-за того, что ионный радиус Cu^+ меньше ионного радиуса Ag^+ . Для того чтобы получить соответствующую медьсодержащую комплексную соль, потребовалась замена иода на химически подобный хлор (с меньшим ионным радиусом в случае Cl^- , чем у I^-). В результате был синтезирован наиболее высокопроводящий СИП $Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$ ($\sigma = 0,5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $T = 25^\circ\text{C}$), имеющий ту же кристаллическую структуру, что и $RbAg_4I_5$ (структурный тип $\beta\text{-Mn}$).

Принцип химического усложнения (легирование или модифицирование исходной матрицы) наиболее часто используется при создании новых СИП с заданными электрофизиче-

скими свойствами. При образовании твердых растворов изовалентного или гетеровалентного замещения примесные компоненты изменяют концентрацию точечных дефектов и дефектов более сложной природы, влияя тем самым на структурно-чувствительные характеристики [4]. Так, например, электропроводность фторида бария BaF_2 увеличивается в 10^9 раз при легировании его фторидом калия.

Принцип фазового усложнения является основой для создания нового класса композиционных СИП. В большинстве двухфазных композиционных твердоэлектролитных систем проводимость увеличивается в 10^4 – 10^6 раз [5–10]. Для $LiI - Al_2O_3$ было найдено, что σ увеличивается в 50 раз при добавлении в LiI оксида алюминия с размером частиц меньше 1 мкм [11], для системы $AgI - Al_2O_3$ наблюдался рост σ при комнатной температуре более чем в 2000 раз [12].

Принцип химической, гранулометрической и фазовой однородности чрезвычайно важен при синтезе СИП с воспроизводимыми физико-химическими свойствами, особенно тех, которые используются в микроминиатюрных твердотельных электрохимических устройствах. При этом необходимо помнить об имеющемся пределе миниатюризации твердофазных систем, поскольку при любой температуре, отличной от абсолютного нуля, химически сложная система неоднородна на микроуровне вне зависимости от того, является ли она равновесной или неравновесной (появление микрогетерогенности в нестехиометрических соединениях). Известно также, что в открытых неравновесных системах, постоянно обменивающихся веществом и энергией с окружающей средой, возможно спонтанное образование и развитие сложных упорядоченных структур в результате так называемой диссипативной самоорганизации [13, 14]. Для современного материаловедения представляет также большое значение консервативная самоорганизация, связанная с формированием упорядоченных структур в равновесных или близких к ним условиях — супрамолекулярные структуры или дендримеры [13].

Необходимые свойства твердофазных материалов могут быть получены в результате различных физических или химических воздействий на исходную матрицу. Хорошо известно, что высокая кислородионная проводимость может быть реализована в кубической модификации ZrO_2 [15]. Чистая двуокись циркония ($T_{пл} \cong 2700^\circ C$) имеет моноклинную структуру при комнатной температуре и тетрагональную при $T \sim 1500^\circ C$. Введение в ZrO_2 10–20% CaO приводит к образованию кубических флюоритоподобных твердых растворов $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$, стабильных вплоть до температуры плавления. Стабилизированная кубическая двуокись циркония может быть получена также при введении в ZrO_2 других оксидов Y , Mg и некоторых оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Нейтронное облучение также может привести к переходу тетрагональной модификации ZrO_2 в кубическую.

Необходимый эффект регулируемого изменения функциональных свойств ТЭЛ может быть получен в результате и других нетрадиционных физико-химических воздействий: взрывных волн, давления, лазерного облучения, вибрации, электрофореза, радиационного облучения.

Принцип неравноценности объемных и поверхностных свойств особенно широко используется при создании керамических наноструктурированных ТЭЛ, в которых очень важна межкристаллитная поверхность — ее протяженность и состав [16, 17], а также в традиционных методах получения тонкопленочных материалов и методе химической сборки (атомная послойная эпитаксия) [18].

Один из фундаментальных принципов метастабильного многообразия физико-химических систем создается в современном дизайне перспективных СИП методами “soft chemistry” или “chimie douce” [19]. “Мягкая химия” определяется набором “умеренных” химических операций, позволяющих получить, в частности, новые метастабильные соедине-

ния, которые не могут быть реализованы из термодинамически стабильных полиморфных соединений путем структурных преобразований между "материнско-дочерними" фазами. В наборе приемов "мягкой химии" могут быть использованы такие процессы, как интеркаляция и деинтеркаляция, ионный обмен, дегидратация, дегидроксилирование, гидролиз, окисление и восстановление (включая электрохимическое), обработка газовыми смесями и т. д.

Система перечисленных выше принципов в настоящее время далека от завершения, но ее использование тем не менее дает возможность создать общую методологическую основу контролируемого синтеза твердофазных веществ и материалов с уникальными электрофизическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Третьяков Ю.Д. // Изв Сиб отд АН СССР Сер хим наук 1982 № 6 С 1622
- 2 Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. // Журн Всесоюз хим о-ва 1991 Т 36, № 3 С 265
- 3 Takahashi T, Yamamoto O J // Electrochem Soc 1979 Vol 126, N 10 P 654
- 4 Муриш И.В. // Изв Сиб отд АН СССР Сер хим наук 1984 № 2, вып 1 С 53
- 5 Dudney N J // Ann Rev Matter Sci 1989 Vol 19 P 103
- 6 Wagner J B, Jr // Mat Res Bull 1980 Vol 15 P 1691
- 7 Poulsen F W // Transport-structure relations in fast ion and mixed conductors / Eds F W Poulsen, N H Andersen, K Clausen, S Skaarup, O T Sorensen Roskilde, Denmark, 1985 P 67
- 8 Maier J // Superionic solids and solid electrolytes — recent trends / Eds A L Laskar, S Chandra New York, 1989 P 137
- 9 Przyłuski J, Wiczcerek W, Florjanczyk Z // Solid state ionics Materials and applications / Eds B V R Chowdari, S Chandra, S Singh, P C Srivastava Singapore, 1992 P 209
- 10 Shukla A K, Sharma V // Ibid P 91
- 11 Liang C C // J Electrochem Soc 1973 Vol 120 P 1289
- 12 Shahi K, Wagner J B, Jr // J Sol State Chem 1982 Vol 42 P 107
- 13 Третьяков Ю.Д. // Тез докл I Всесоюз семинара "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении" 15–17 апр 1997 М., 1997 С 9
- 14 Третьяков Ю.Д. // Материаловедение 1977 № 2 С 2
- 15 Steele B C H // Electrode processes in solid state ionics / Eds M Kleitz, J Dupuy Dordrecht, Boston, 1976 P 367
- 16 Siegel R.W // Nanostructured Materials 1993 Vol 3 P 1
- 17 Hahn H // Ibid P 251
- 18 Алесковский В.В. // Журн прикл химии 1974 Т 47 С 2145
- 19 Schleich D H // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt 1 P 407

§ 2. Препаративные методы в ионике твердого тела

Соединения ТЭЛ можно получать в различном виде, например порошков, керамики, поликристаллических таблеток, трубок и ампул, пленок различной толщины и, наконец, монокристаллов разных размера и качества. Это определяется как научными целями и практическими задачами, стоящими перед исследователем, так и экспериментальными возможностями, имеющимися в распоряжении ученых.

Ниже рассмотрим экспериментальные подходы к реализации различных методов получения таких материалов.

Препаративные методы в ионике твердого тела приобретают все более фундаментальное значение, и любые новые разработки в этой области весьма актуальны. В последнее время помимо традиционного твердотельного метода синтеза ТЭЛ применяются современные методы синтеза, использующие золь-гель технологию, криотехнологию, синтез под давлением (ударные волны), ионное наслаивание, химическую сборку и методы синтеза, позволяющие получать наноструктурированные и дисперсные ТЭЛ.

2.1. Твердофазный синтез твердых электролитов

Наиболее распространенным методом синтеза ТЭЛ (как и других твердофазных материалов) является твердофазный. Сведения о твердофазных реакциях, используемых в частности и для получения как солевых, так и оксидных ТЭЛ, обобщены в ряде монографий и обзоров [1–10]. В них рассмотрены основы термодинамики и кинетики твердофазных реакций, большое внимание уделено механизмам важнейших твердофазных реакций и проблеме активирования твердых фаз. В силу того, что научные интересы авторов в большей степени связаны с исследованием СИП с преимущественной проводимостью по анионам, основные примеры применения твердофазных методов синтеза будут касаться фтор- и серапроводящих ТЭЛ.

Существенным условием при синтезе ТЭЛ на основе фторидов элементов II, III, IV групп периодической системы является предотвращение реакции пирогидролиза, приводящей часто к образованию оксифторидных фаз. Известно, например, что наличие примеси кислорода во фторидах РЗЭ влияет на температуры полиморфных превращений и плавления [11], в случае же фторидов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки и понижению плотности, а также значительно сказывается на электрофизических свойствах [12].

Существуют активный и пассивный способы предотвращения реакции пирогидролиза неорганических фторидов [13]. В случае активного способа в качестве фторирующей атмосферы обычно используются фтористый водород, элементарный фтор или продукты пиролизирования тефлона. Все исходные монофториды, фториды ЩЗМ, свинца (II), РЗЭ и актиноидов (U, Th) предварительно фторируются безводным HF в течение 4–6 ч при температурах 500–1000 К. Схема установки для обработки исходных фторидов и продуктов синтеза газообразным HF приведена на рис. II.2.1. Так, например, методом прямого твердофазного синтеза были синтезированы бинарные фторидные системы со структурой флюорита $Pb_{1-x}M^m_xF_{2+(m-2)x}$ ($m = I, II, III, IV$; M^I — Na, K, Rb; M^{II} — Cd; M^{III} — Al, Ga, Sc, In, Y, La, Ce, Pr, Gd, Dy, Tb, Lu, Sb; M^{IV} — Th, U, Ce); гексафторметаллаты (II) свинца (II) $Pb_2M^{II}F_6$ (M^{II} — Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), обладающие структурой, производной от флюорита; тисонитоподобные фториды $Ln_{1-x}M_xF_{3-x}$ и $Ln_{1-x}Th_xF_{3+x}$ (Ln — La, Ce, Nd, Pr; M^{II} — Ca, Sr, Pb, Ba); $M^{II}M^{IV}F_6$ (M^{II} — Cd, Ca, Sr, Pb, Ba; M^{IV} — Th, U); $U^{III}_{1-x}Ba_xF_{3-x}$; $Bi_{1-x}Pb_xF_{3-x}$ и $Bi_{1-x}K_xF_{3-2x}$ [14].

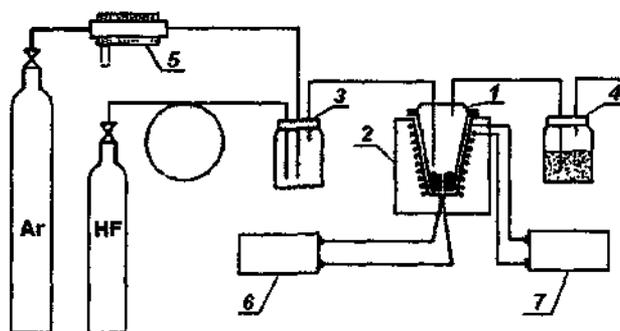


Рис. II.2.1. Схема установки для гидрофторирования исходных фторидов и продуктов синтеза.

1 — платиновый сосуд; 2 — печь; 3 — смеситель газов; 4 — поглотитель; 5 — кислородный насос с датчиком; 6 — контроль температуры; 7 — терморегулятор.

Навески фторидов, предварительно гидрофторированные, тщательно перемешивались и растирались на воздухе, а в случае гигроскопичных солей KF и RbF — в сухом боксе. Синтез проводился в тонкостенных никелевых трубках диаметром 4–6 мм. Никель применялся из-за сильной коррозионной активности фторидов и наличия фторирующей атмосферы. Завальцованные с обоих концов трубки помещались в большой никелевый контейнер, позволяющий работать в динамическом и статическом режимах. Фторирующая атмосфера создавалась за счет разложения бифторида бария: $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF} \xrightarrow{600-800\text{K}} \text{BaF}_2 + \text{HF}$. Этот способ фторирования наиболее удачен, так как высокая температура плавления BaF_2 и низкое парциальное давление его паров дают возможность избежать загрязнения синтезируемых материалов, что имеет место при использовании бифторидов калия и натрия или продуктов пиролизиса тефлона. В последнем случае образцы могут быть загрязнены графитом. Избыточное давление HF в контейнере не превышает 5–10 атм. Температура и продолжительность синтеза (таблица) выбираются с учетом анализа диаграмм плавкости исследуемых систем [15, 16]. После окончания синтеза все фториды закаливаются со скоростью охлаждения приблизительно 200 + 250 град./с.

Двойные соединения в системах NaF — UF_4 , KF — $\text{U}(\text{Th})\text{F}_4$ также могут быть получены твердофазным синтезом, причем температура синтеза выбирается на 30–50 К ниже линий солидуса соответствующих бинарных систем [17]. Гексафторуранат таллия Tl_2UF_6 был изготовлен сплавлением стехиометрических количеств Tl_2CO_3 , UF_4 и $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ с последующей отгонкой NH_4F при 723 К. Затем полученное соединение проплавлялось 30 мин в вакууме.

Условия твердофазного синтеза ряда фторпроводящих ТЭЛ [12]

Материал	Условия синтеза		
	атмосфера	T, К	t, ч
$\text{Pb}_{1-x}\text{K}(\text{Rb})_x\text{F}_{2-x}$	HF	933	48
$\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$	HF	1023	20
PbSnF_4 (α' -фаза)	HF	523	20
$\text{Pb}_2\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{F}_6$	HF	1073, плавление	—
$\text{Pb}_{1-x}\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu})_x\text{F}_{2+2x}$	HF	1073	56
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_x\text{F}_{2+2x}$	HF	1073	20
$\text{Pb}_{1-x}\text{U}(\text{Th})_x\text{F}_{2+2x}$	HF	1073	72
$\text{Pb}_{1-x}\text{Ce}^{\text{IV}}_x\text{F}_{2+2x}$	HF	823	56
UF_3 , $\text{U}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$	HF	1223–1323	1,5–5
$\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd})_{1-x}\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})_x\text{F}_{3-x}$	HF	1400	100
$\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd})_{1-x}\text{Th}_x(\text{U})\text{F}_{3+2x}$	HF	1400	100
$\text{Ca}(\text{Sr})\text{UF}_6$, $\text{Ca}(\text{Th})\text{F}_6$, (LaF_3)	HF	1223	25
$\text{CdU}(\text{Th})\text{F}_6$, $\text{BaU}(\text{Th})\text{F}_6$	HF	1073–1123	20
$\text{PbU}(\text{Th}, \text{Zr})\text{F}_6$	HF	1073	15
$\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd})\text{ZrF}_6$	HF	1023–1073	8
$\text{SnU}(\text{Th}, \text{Zr})\text{F}_6$	Вакуум	Плавление	—
$\text{Ba}(\text{Sn}_2\text{F}_5)_2$	"	573, в стеклографите	10

Твердофазный синтез был с успехом применен для синтеза перспективных ТЭЛ в системах $\text{M}^{\text{I}}\text{F} — \text{SnF}_2$ ($\text{M}^{\text{I}} — \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$) [18–20] и $\text{M}^{\text{I}}\text{F} — \text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} — \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) [21–23].

Оксигалидные, в частности, оксифторидные системы также могут быть получены твердофазным синтезом [24, 25]. Так, например, образцы ТЭЛ в системе $\text{SnF}_2 — \text{SnO} — \text{PbF}_2 — \text{PbO}$, тщательно перетертые в яшмовой ступке, прессовались в таблетки при давлении 3 т/см², упаков-

вывалились во фторопластовые чехлы и помещались в кварцевую ампулу. Синтез проводился в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. при 200°C в течение 4–5 ч.

В последние годы существенное внимание уделяется разработке методов синтеза сульфидпроводящих ТЭЛ на основе систем $\text{BaS}-\text{ZrS}_2$ и $\text{M}^{\text{II}}\text{S}-\text{Ln}_2\text{S}_3$ (M^{II} — ЦЗМ, Ln — РЗЭ) [26–28]. Среди методов получения двойных сульфидов наибольшее практическое значение имеют сульфидирование соответствующих смесей окислов или солей РЗЭ и ЦЗМ в потоке сероводорода [29, 30], либо сероуглерода [31–33] и прямой твердофазный синтез из элементов или сульфидов в вакууме при высоких температурах (вакуумно-термический метод) [34]. По мнению авторов [35], метод сульфидирования в потоке H_2S позволяет синтезировать сульфиды с содержанием основного вещества не выше 95–96% и примесью окисульфидов. При использовании последнего твердофазного метода синтеза получают наиболее чистые образцы, поскольку степень чистоты конечных продуктов зависит только от качества исходных бинарных сульфидов. Авторы работы [36] выполнили синтез EuLn_2S_4 (Ln — Pt, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er) в течение 48–100 ч при $T = 873\text{--}923$ К. Подобные образцы были синтезированы также при $T = 1273$ К в течение 3 ч [34]. Во всех случаях нагрев до заданной температуры следовало проводить медленно (около 2 град./мин) во избежание резкого увеличения давления паров серы и взрыва ампул, в которых проводился синтез.

Твердофазный синтез ТЭЛ в системе $\text{Ca}(\text{Ba})\text{Nd}_2\text{S}_4-\text{Nd}_2\text{S}_3$ выполнялся из индивидуальных сульфидов CaS , BaS и Nd_2S_3 [26]. Сульфиды ЦЗМ получали восстановлением сульфидов в потоке очищенного водорода при $1273\text{--}1373$ К. Полуторный сульфид неодима синтезирован в потоке CS_2 при 1323 К из Nd_2O_3 и отожжен в атмосфере водорода в течение 6 ч при 1273 К. Шихта соответствующего состава тщательно растиралась и прессовалась в брикеты, и последующий отжиг осуществлялся в вакуумированных кварцевых ампулах при 1473 К в течение суток.

Тиопразидимат кальция CaPr_2S_4 был получен по методу высокотемпературных реакций в потоке сероуглерода из бинарных оксидов кальция и празеодима [27]. Шихта загружалась в проточный кварцевый реактор и медленно нагревалась в потоке очищенного аргона до $T = 1123$ К, затем в реактор подавалась смесь аргона и сероуглерода, и синтез проводился 10 ч при $T = 1323$ К в сульфидирующей атмосфере, а затем охлаждалась до комнатной температуры в потоке аргона. Синтезированные образцы тщательно растирались, таблетировались и подвергались гомогенизирующему отжигу в атмосфере CS_2 (во избежание десульфидизации) в течение 12 ч при $T = 1323$ К. Известно, что сульфиды склонны к диспропорционированию состава, ведущему к существенному изменению электрофизических свойств, поэтому для всех синтезированных образцов проводился элементный анализ и прежде всего на содержание серы в степени окисления S^{2-} .

2.2. Синтезы под высоким давлением

Синтезы под высоким давлением представляют большой интерес, поскольку многие вещества, получаемые в этих условиях, устойчивы или метастабильны при атмосферном давлении и температурах, значительно превышающих комнатную температуру [37, 38]. Для проведения синтезов под высоким статическим давлением применяется различная аппаратура: аппарат Бриджмена, цилиндрическая матрица с поршнем, аппараты типа “белт”, тетраэдрический аппарат и другие различные установки для гидротермального синтеза. В типичном синтезе соединения, получаемого при высоком статическом давлении с последующей температурной закалкой, помещенный в капсулу образец доводят до соответствующего давления (до нескольких десятков — сотен килобар) и затем повышают температуру. После выдерживания при заданной температуре (обычно несколько минут) образец, находящийся под давлением, подвергают закалке путем понижения температуры со скоростью около

400 град./с. После этого снимают давление, которое играет двоякую роль в данном методе синтеза: во-первых, благоприятствует протеканию твердофазной реакции, обеспечивая тесный контакт между частицами реагирующих твердофазных компонент, и, во-вторых, препятствует разложению нестабильных фаз или возгонке летучих соединений.

Под высоким давлением выполнен синтез бронз состава $M^I_xW(Mo)O_3$ (где M^I — Li, Na, K, Rb, NH_4 ; $x < 0,1$): гексагональные бронзы $Li_{0,3}WO_3$ ($P = 3$ кбар, $T = 700^\circ C$) [39]; $(NH_4)_{0,33}WO_3$ ($P = 3$ кбар, $T = 700^\circ C$) [36], $K_{0,9}WO_3$ ($P = 65$ кбар, $T = 700^\circ C$) [37], $Rb_{0,27}MoO_3$ ($P = 65$ кбар, $T = 700^\circ C$) [40], Na_xMoO_3 ($P = 65$ кбар, $T = 700^\circ C$, $0,90 \leq x \leq 0,97$, кубическая фаза) [40]. Авторам работы [39] при $P = 3$ кбар и $T = 400^\circ C$ за 8 ч удалось приготовить также гексагональные бронзы состава $Sn_{0,2}WO_3$. При $P = 7$ кбар и $T = 200^\circ C$ были синтезированы перовскиты типа $NH_4M^II F_3$ (M^II — Co, Cu, Mn, Cd, Ni, Zn) [41]. При нагревании соответствующих оксидов и фторидов под давлением ($900+1300^\circ C$, $P = 65$ кбар) были получены устойчивые оксифториды $Ti_2O_{4-x}F_x$, $V_2O_{4-x}F_x$, VOF, TiOF [42].

Упомянутые выше соединения были получены под действием статического давления. Однако возможен синтез ТЭЛ под действием ударного сжатия или ударных волн при использовании взрывчатых веществ, так как в этом случае можно достигнуть давлений на 1–2 порядка величины выше тех значений, которые могут быть реализованы в обычных статических установках высокого давления. Длительность воздействия ударных волн измеряется несколькими микросекундами. Величины развиваемого давления и температуры зависят от геометрии опыта, плотности сжимаемого вещества и скорости распространения в нем ударной волны. При их варьировании ударное давление может изменяться от 10 тысяч до миллионов атмосфер, а температура может меняться от нескольких сотен до десятков тысяч градусов. Первый синтез неорганического соединения при ударном сжатии был осуществлен при получении феррита цинка из смеси соответствующих окислов [43].

Большой интерес представляет синтез смешанных дигалогенидов олова. Обычные методы синтеза, такие, как действие интергалогена XY (где X и Y — галогены) на металл, совместная кристаллизация из раствора или сплавление SnX_2 и SnY_2 , привели к образованию смешанных галогенидов $SnCl_{0,5}Br_{1,5}$, $SnCl$ и $SnBr$ [44]. Никакое изменение условий синтеза не позволило получить котунитоподобное соединение $SnClBr$. Оно было синтезировано лишь при ударном сжатии смеси хлорида и бромидов олова (II). Этими же авторами был получен монобромид меди при ударном сжатии при изучении системы $CuBr_2 + Cu$ [45], что является примером синтеза соединений с понижением валентности солеобразующего атома. При этом обнаружено, что плотность и диэлектрическая проницаемость у ударно-синтезированного $CuBr$ оказались больше, чем у стандартного образца: $\rho = 5,26$ против $5,06$ г/см³ и $\epsilon = 17,8$ против $10,0$. Фазовый переход из структуры сфалерита к вюршиту происходит при $T = 375^\circ C$ вместо $395^\circ C$. Параметр кристаллической ячейки у “сжатого” вещества $0,5643$ нм оказался меньше, чем у стандартного — $0,5690$ нм. Методом динамического сжатия были получены также твердые растворы KCl — KBr [46], $RbCl$ — $CsCl$ [47], NH_4I — CsI [48] и NH_4Br — $CsBr$ [49]. В работе [50] был выполнен синтез сложных оксидов на основе ZrO_2 под действием ударного сжатия (22 ГПа) и изучена кинетика твердофазных реакций с участием двуокиси циркония.

В последние годы большое внимание уделяется методу механохимических (трибохимических) реакций, позволяющему получать при комнатных либо умеренных температурах новые метастабильные состояния многих твердофазных материалов, для которых характерны полиморфные превращения [51]. Так, например, данный метод был применен для синтеза тернарных галидов AB_2X_4 (где $A = Mg, Mn, Zn$; $B = Li, Na$; $X = Cl, Br$) [52].

2.3. Золь-гель технология

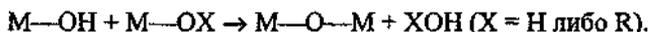
Золь-гель технология становится одной из наиболее ведущих для синтеза материалов ионки твердого тела [53–58]. С ее помощью можно получить новые виды тонкой керамики, пленки, оксидные стекла, неорганогорганические композиты, наноккомпозиты с уникальными электрофизическими свойствами. Она включает целый комплекс химических и физико-химических процессов, каждый из которых может существенно влиять на свойства конечных продуктов. Общими признаками процессов приготовления неорганических материалов в золь-гель технологии являются гомогенизация исходных составляющих в виде раствора, их перевод в золь и затем в гель при сохранении гомогенности с последующей сушкой. Стадия золь-гель перехода приводит к формированию неорганической структурной сетки и протекает в жидкости (обычно коллоидном растворе) при низкой температуре. Возникающее твердое тело представляет при этом двух- или многофазный гель [53, 59].

Золь-гель технология может быть разделена на две группы различных способов получения “химического геля” (гидролиз и поликонденсация алкоксидов) и “физического геля” (гелирование неорганических зольей). Основное различие заключается в исходном сырье: в первом случае — алкоксиды элементов, во втором — неорганические соли. В обоих случаях технология начинается с приготовления растворов, а затем идут операции гидролиза и поликонденсации. Достаточно устойчивый золь требуется готовить только в технологии получения “физического геля”, в то время как в случае алкоксидов такая цель не ставится, хотя в какой-то момент образование частиц нанометровых размеров весьма вероятно. В указанных выше двух подходах различаются и свойства геля: образование “физического геля” — процесс, как правило, обратимый, а “химический гель” не поддается последующей пептизации [57].

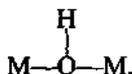
Как известно, золь-гель технология позволяет получать большое число различных оксидных материалов [53, 54]. В этом случае алкоксиды металлов и неметаллов (общая формула $M(OR)_n$, где M — Si, Al, Ti, V, Cr, Mo, W, Zr и т.д.; R — алкильная группа, в частности CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ; n — степень окисления элемента M) подвергаются гидролизу и поликонденсации в растворе при комнатной температуре. Алкоксиды многих элементов являются жидкостями (к примеру, тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$), растворяются в спирте и других органических растворителях. При добавлении воды в спиртовой раствор алкоксида происходит его гидролиз. Это приводит к образованию гидроксильированных $M-OH$ -групп:



и мономеров гидроксидов, которые выступают в качестве активных центров в реакции поликонденсации, протекающей, по всей видимости, по механизму алкоксилирования:



Механизм является практически таким же, как и в реакции гидролиза с заменой атома H на M во входящей группе. Если взаимодействуют лишь группы $M-OH$, то уходящей группой будет $H-O-H$, и также реализуется реакция оксоляции. Возможность повышения координационного числа атома M может способствовать оляции с образованием мостиковых OH -групп, что ведет к появлению соединения



Реакции гидролиза и поликонденсации алкоксидов, как правило, протекают одновременно, что и приводит к формированию димеров и затем более сложных структур. Трех-

мерная сетка геля строится из очень мелких частиц размером 3–4 нм (частицы золя), формируемых из димеров и их ассоциатов [60]. Структура и состав продукта зависят в большей мере от природы атома М и условий протекания процесса (регулирование соотношения H_2O к $M-OR$ в реакционной системе и величины рН) [60–62].

Следует заметить, что “золь-гель химия” алкоксидов переходных металлов более сложна, так как атомы переходных металлов имеют не только высокую электрофильность, но и проявляют несколько координационных состояний [63]. Гели могут быть получены также из неорганических солей, но водная химия их осложнена процессами комплексообразования и гидролиза [57]. Сравнение двух вариантов золь-гель технологии показывает, что алкоголят-ный метод обеспечивает более высокую однородность состава материалов на всех стадиях процесса, вплоть до получения конечного продукта. Смешение идет на молекулярном уровне, что чрезвычайно важно при получении смешанных оксидов или других соединений, содержащих два или более металла либо металлы и неметаллы. Этот факт особенно важен при синтезе ТЭЛ на основе гетеровалентных твердых растворов. Синтез же аналогичных материалов другим методом (технология “физического геля” из неорганических солей) становится более сложной задачей, так как для получения золь-гелей смешанных оксидов в каждом случае требуется разработка специальных методик. К тому же объединение золь-гелей разного состава часто приводит к гетерокоагуляции и другим эффектам, затрудняющим процесс гелирования.

При образовании геля первичные частицы формируют пространственную сетку, в которой иммобилизована жидкая фаза. Механизм гелеобразования достаточно сложный. В ряде работ с позиции фрактальной геометрии обсуждается возможность реализации процесса кластер — кластер диффузионноограниченной агрегации [53, 64].

Гели склонны к упорядочению уже в процессе их старения (рис. II.2.2). При старении наблюдается продолжение процесса поликонденсации (пока сохраняются группы $M-OH$), проявляется синерезис, вызывающий самопроизвольную усадку гель-сфер, выделяется часть жидкости из пор и наступает огрубление пространственной сетки геля за счет процессов растворения и переосаждения вещества, составляющих первичные частицы разных размеров [53]. Результаты старения проявляются существенно на стадии сушки гель-сфер — очень важной операции золь-гель технологии. Сушка сопровождается значительной усадкой, повышением плотности упаковки первичных частиц и понижением удельной поверхности материала. В производстве керамики по золь-гель технологии используются специальные химические агенты, контролирующие высушивание [65]. К ним можно отнести, например, формамид (NH_2CHO) и щавелевую кислоту ($H_2C_2O_4$). В первом случае получают крупнопористый ксерогель, во втором — мелкопористый.

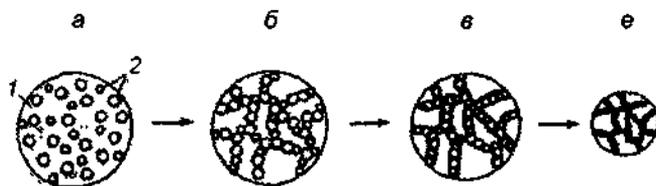


Рис. II.2.2. Схема превращения золя (а) в гель (б), продукты его старения (в) и высушивания (г).

1 — жидкая фаза; 2 — частицы.

Золь-гель метод был успешно применен при синтезе кислородпроводящих ТЭЛ на основе твердых растворов $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}(V^{**}O)_{x/2}$ (где $Ln = La, Gd, Sm, Nd, Yb$; $V^{**}O$ — вакансия

иона кислорода; $x = 0,3$) [66]. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был одновременно осажден и химически окислирован, для того чтобы получить гидроксид церия (IV) с размером кристаллитов около 5 нм. Затем этот продукт насыщался необходимым количеством соответствующего нитрата лантанида, и высушенная смесь нагревалась в печи в строго заданном температурном режиме. Синтезированное твердое вещество диспергировалось в деионизированной воде, чтобы получить полупрозрачный золь, который затем высушивался и превращался в стеклоподобный прозрачный гель. Изучение морфологии и элементный анализ полученных гелей и образцов гелей, отоженных при различной температуре, проводились с помощью сканирующей электронной микроскопии и EDAX. Показано, что гель, образованный при выпаривании золя при температуре 105°C , является очень гомогенным твердым раствором со структурой флюорита и размером микрокристаллитов приблизительно 6 нм. Найдено, что оптимальная температура для уплотнения флюоритоподобных гелей $500\text{--}700^\circ\text{C}$.

Стабилизированная скандием кубическая двуокись циркония была также получена с использованием золь-гель процессов [67]. Sc_2O_3 растворялся в азотной кислоте и добавлялся в водный раствор $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ в необходимом соотношении. К раствору, содержащему скандий и цирконий, добавлялись муравьиная кислота и этиленгликоль. Эта смесь нагревалась при температуре 120°C при перемешивании и затем подвергалась температурной обработке при 800°C в течение 12 ч. Образцы таблетировались, после чего отжигались 15 ч при 1700°C . Относительная плотность синтезированных образцов была более 90%. Твердые растворы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ с флюоритовой структурой были синтезированы, используя алкоколятный метод, из алкоксидов циркония ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) и иттрия ($\text{Y}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) [68].

В работе [69] проведены синтез и исследование ионной проводимости высушенных гелей $\text{M}\% \text{Ag}_2\text{O--F}\% [\text{xB}_2\text{O}_3 + (1\text{-x})\text{SiO}_2]$ (где M — модификатор, Ag_2O , F — стеклообразователь, $x = 0,1\text{--}0,8$ изменяется с шагом 0,1 и $\text{M/F} = 0,25\text{--}4,00$). Вначале готовились три раствора — водно-спиртовой раствор тетраэтиленортосиликата, подкисленный 0,1 н. HNO_3 , водный раствор борной кислоты и нитрата серебра. Все три раствора перемешивались в необходимых пропорциях при комнатной температуре. Через час температура поднималась до 338 К, и формировался прозрачный золь, который затем выливался в специальную подложку, где и образовывался гель. Гель высушивался в печи при 338 К с тем, чтобы получить прозрачный монолитный высушенный гель. Впоследствии он растирался в тонкий порошок, из которого и прессовались образцы для исследования. Методом инфракрасной спектроскопии было показано, что Si—O—Si, Si—O—B, Si—OH и Ag^+ -ионы встроены в полученную матрицу. Размер частиц был около 30 мк. Наиболее высокие значения ионной проводимости ($\sigma = 6,32 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре) были найдены для состава $40\% \text{Ag}_2\text{O--}60\% [0,2\text{B}_2\text{O}_3 + 0,8\text{SiO}_2]$.

С химической точки зрения вполне очевидно, что материалы, полученные с помощью золь-гель технологии, могут быть хорошими протонными проводниками, поскольку оксидные гели могут рассматриваться как гидратированные оксиды $\text{MO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом молекулы воды захвачены структурной сеткой оксида. Коллоидные частицы очень малы, и межфазные области играют существенную роль в транспортных свойствах. Механизмы протонной проводимости в гелях детально обсуждены ранее [70]. Гели характеризуются “квазижидким” состоянием поверхности составляющих их частиц, поэтому высокая протонная проводимость в гелях вполне объяснима. Протонная проводимость на поверхности оксидных частичек существенно зависит от относительной влажности, и этот факт с успехом используется при создании электрохимических сенсоров определения влажности [71].

Среднетемпературные протонные проводники на основе высушенных гелей легированного метасиликата натрия были получены в работе [72]. Наиболее перспективными твердыми электролитами оказались метасиликатные гели Na_2SiO_3 , легированные $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$, KH_2PO_4

$\square \text{NH}_4\text{Cl}$. Так, например, значение ионной проводимости геля $0,65\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{---}0,35\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ при комнатной температуре равно $4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Наиболее возможными носителями заряда могут быть H^+ либо OH^- в области низких и средних температур. Авторы [72] предполагают также, что в ионном переносе в данных ТЭЛ могут участвовать частично и ионы натрия.

Золь-гель технология представляет большие возможности не только для синтеза ТЭЛ, но и электродных материалов. Это прежде всего связано с синтезом гелей оксидов вольфрама, ванадия, марганца, церия, титана [56].

2.4. Синтез дисперсных твердых электролитов

Увеличение проводимости ионной соли LiI в результате гетерогенного легирования оксидом алюминия наблюдалось впервые в 1973 г. Лиангом [73]. Это обстоятельство инициировало интенсивные исследования в ионике новых композиционных ТЭЛ и развитие методов их синтеза.

Наиболее распространенным методом синтеза композитов является керамическая технология: компоненты тщательно перемешивают и прогревают смесь при достаточно высокой температуре (как правило, выше температуры плавления ионной соли) в условиях, при которых не происходит разложение ионной соли и рекристаллизация дисперсной добавки. Этим методом были созданы композиты $\text{LiI---Al}_2\text{O}_3$ [73–75], $\text{AgCl---Al}_2\text{O}_3$ [76, 77], $\text{AgI---Al}_2\text{O}_3$ [78], $\text{CuCl---Al}_2\text{O}_3$ [79], $\text{KCl---Al}_2\text{O}_3$ [80], $\text{AgBr---Al}_2\text{O}_3$ [81], $\text{LiBr} \cdot x\text{H}_2\text{O---Al}_2\text{O}_3$ [82], $\text{TlCl---Al}_2\text{O}_3$ [83], $\text{CaF}_2\text{---Al}_2\text{O}_3$ [84], $\text{SrCl}_2\text{---Al}_2\text{O}_3$ [85]. Данный метод получил широкое распространение при синтезе и других композитов: $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{---Al}_2\text{O}_3$ (CeO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , BaTiO_3), $\text{RbNO}_3\text{---Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaCl---Al}_2\text{O}_3$, $\text{KCl---Al}_2\text{O}_3$, $\text{RbCl---Al}_2\text{O}_3$, $\text{CsCl---Al}_2\text{O}_3$ [86], $\text{PbCl}_2\text{---Al}_2\text{O}_3$ [87]. В ряде работ композиты получали методом осаждения ионной соли на поверхности гетерогенной добавки. Гетерогенный компонент помещали в раствор ионной соли, а затем проводили испарение растворителя. Этот метод применяли для синтеза композитов на основе кристаллогидратов галогенидов лития [80–90]. В работах Дадли [91, 92] композиты создавали пропиткой пористой мембраны, изготовленной из Al_2O_3 , расплавом хлорида серебра. Подобный метод был использован при синтезе композитов на основе цеолитов [93]. Адамс с сотрудниками [94] получали композиты методом кристаллизации ионной соли из стеклообразной матрицы. При синтезе композитов на основе нитратов щелочных металлов $\text{Li}(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\text{NO}_3\text{---Al}_2\text{O}_3$ применялась механическая обработка смеси исходных веществ в высоконапряженных планетарных мельницах с ускорением шаров 60–90 g [86]. В этом случае были созданы наиболее высокопроводящие композиционные ТЭЛ. Методом ИК-спектроскопии было показано, что при использовании в данном случае механической обработки в мельницах нитраты не разлагались.

Представляет интерес синтез нанокompозитов $\text{LiX---Al}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}$) методом разложения прекурсоров — двойных солей общей формулы $\text{Li}_n\text{X} \cdot 2n\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Соли были синтезированы из водных растворов по методике, описанной в работах [95, 96]. Композиты образуются при термическом разложении указанных солей при 400°C в течение 2 ч. Дегидратация соли описывается уравнением $\text{Li}_n\text{X} \cdot 2n\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_n\text{X} + n\text{Al}_2\text{O}_3 + m\text{H}_2\text{O}$ и приводит к образованию двухфазного композита, содержащего при $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ 50 мол.% Al_2O_3 , при $\text{X} = \text{SO}_4^{2-}$ 33,3 мол.% Al_2O_3 и при $\text{X} = \text{PO}_4^{3-}$ 25 мол.% Al_2O_3 .

Нагаи и Нишино [97, 98] использовали технику электрохимического осаждения соответствующих ТЭЛ в пористых матрицах Al_2O_3 при синтезе композитов $\text{AgI---AgCl---Al}_2\text{O}_3$. Указанные галогениды серебра осаждались из растворов в микропорах мембраны из Al_2O_3 . Использование встречной диффузии реагентов AgNO_3 , с одной стороны, и NaI — с другой

(для синтеза композита $\text{AgI—Al}_2\text{O}_3$), либо смеси NaCl и NaI (для синтеза композита $\text{AgI—AgCl—Al}_2\text{O}_3$) позволяет регулировать микроструктуру ТЭЛ в порах. На рис. П 2.3 показан возможный механизм образования осадков ТЭЛ на основе хлорида и иодида серебра в порах Al_2O_3 . Анализ полученного композиционного ТЭЛ показал, что AgCl кристаллизуется в структурном типе поваренной соли, а иодид серебра — в β -модификации. Композит $\text{AgCl—AgI—Al}_2\text{O}_3$ имеет более высокие значения ионной проводимости по сравнению с соответствующими величинами для $\text{AgCl—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AgI—Al}_2\text{O}_3$. Метод соосаждения с использованием компонент $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, YCl_3 и AlCl_3 применялся при получении композитов из стабилизированной двуокиси циркония и оксида алюминия [99, 100].

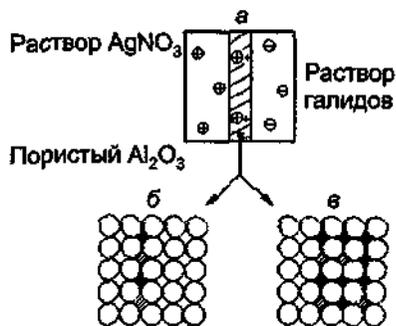


Рис П 2.3 Механизм образования композиционного ТЭЛ $\text{AgCl—AgI—Al}_2\text{O}_3$
 а — макроскопическая модель, б — начальная стадия, в — финальная стадия

⊕ Ag^+
 ⊖ Cl^-, I^-
 ⊞ Осадок
 ○ Зерна Al_2O_3
 ⊕ Обогащенный осадок AgI
 ⊕ Обогащенный осадок AgCl

Помимо композиционных ТЭЛ на основе кристаллических солевых систем были также синтезированы композиты, образованные из стеклообразных матриц с оксидами алюминия, такие как, например, $(0,45\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,55\text{V}_2\text{O}_5)\text{—Al}_2\text{O}_3$ [101] и $(\text{AgI—Ag}_2\text{O—P}_2\text{O}_5)\text{—Al}_2\text{O}_3$ [102]. В соответствующие расплавленные стекла вводилось определенное количество оксида алюминия, и после выдержки этих составов в течение нескольких минут производилась быстрая закалка. Таким образом удалось ввести до 9 вес.% Al_2O_3 в стекла $0,45\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,55\text{V}_2\text{O}_5$ и до 4,8 вес.% Al_2O_3 в стекла $\text{AgI—Ag}_2\text{O—P}_2\text{O}_5$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Jost W Diffusion und chemische Reaktionen in festen Stoffen Dresden, Leipzig, 1937
- 2 Хауффе К Реакции в твердых телах и на поверхности / Пер с нем М, 1962
- 3 Крегер Ф Химия несовершенных кристаллов / Пер с англ М, 1960
- 4 Третьяков Ю Д Твердофазные реакции М, 1978
- 5 Третьяков Ю Д, Летис Х Химия и технология твердофазных материалов М, 1985
- 6 Жуковский В М, Ткаченко Е В // Изв Сиб отд. АН СССР Сер хим наук 1982 Т 15, № 6 С 35
- 7 Schmalzried H Festkörpertreaktionen Berlin, 1973
- 8 Будников П П, Гислинг А М Реакции в смесях твердых веществ М, 1971
- 9 Boldyrev V V // J Thermal Analysis 1993 Vol 40 P 1041
- 10 Schmalzried H, Backhaus-Ricoult M // Prog Solid State Chem 1993 Vol 22 P 1
- 11 Sobolev B P, Fedorov P P, Shtemberg D B и а. // J Solid State Chem 1976 Vol 17, N 1 P 191
- 12 Levitski V A, Namtsov A, Duclot M, Deportes C // J Chim Phys 1976 Vol 73, N 3 P 305
- 13 Дубовик М Ф, Промоскаль А И, Смирнов И Н // Изв АН СССР Неорг материалы 1968 Т 4, № 9 С 1580

- 14 Мурин И В // Процессы образования и переноса дефектов в бинарных галидах элементов I–IV групп Докт дис Л, 1983
- 15 Соболев Е П // Нестехиометрия в системах из фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов Автореф докт дис М, 1978
- 16 Thoma R E // *Advance in molten salt chemistry* 1975 Vol 3 P 275
- 17 Мурин И В, Андреев А М, Амелин Ю В // *Вестн Ленингр ун-та* 1982 № 10 С 39
- 18 Vilminot S, Perez G, Gramier W, Cot L // *Revue de Chimie Minerale* 1980 T 17 P 397
- 19 Basler W, Murin I V, Chernov S V // *Z Naturforsch* 1981 Bd A36, Hf 5 S 519
- 20 Мурин И В, Чернов С В // *Вестн Ленингр ун-та* 1982 № 10 С 105
- 21 Avignant D, Mansouri J, Sabatier R., Cousseins J C // *Ann Chim* 1979 T 4, N 8 P 585
- 22 Avignant D, Mansouri J, Cousseins J C // *C R Acad Sci Paris*, 1980 T C 291, N 7 P 203
- 23 Avignant D, Mansouri J, Cousseins J C // *J Fluorine Chem* 1980 Vol 16, N 6 P 592
- 24 Нгуен Д Н, Глузов О В, Мурин И В // *Вестн С-Петерб ун-та Сер 4 Физика, химия* 1994 Вып 2 (№ 11) С 50
- 25 Москвин А Л // Неорганические материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью на основе фторидов олова (II) свинца (II) Канд дис Л, 1990
- 26 Лялина М Ю, Андреев А М, Калинина Л А и др // *Вестн С-Петерб ун-та Сер 4 Физика, химия* 1994 Вып 1 (№ 4) С 99
- 27 Фоминых Е Г, Калинина Л А, Мурин И В, Широкова Г И // *Вестн С-Петерб ун-та Сер 4 Физика, химия* 1997 Вып 1 (№ 4) С 71
- 28 Ушакова Ю Н, Калинина Л А, Мурин И В, Широкова Г И // Там же С 64
- 29 Vovan Tien, Flahaut J, Domange L // *Compt Rend Ser C* 1966 Vol 262 P 278
- 30 Lugsheider W, Pink H, Weber K, Zim W // *Z Angew Physik* 1970 Bd 30 S 36
- 31 Sato M, Utsunomiya T // *Bull Tokyo Inst Technol* 1968 Vol 84 P 1
- 32 Грузик А А, Блиссеев А А, Тоастова В А, Шмидт Е В // *Журн неорг химии* 1972 Т 17, вып 1 С 11
- 33 Крузова Т Н, Обожерина К Ф, Камарзин Е В и др // *Журн структ химии* 1969 Т 10 С 609
- 34 Sato M, Adachi G, Sakaokawa J // *J Sol State Chem* 1980 Vol 33 P 277
- 35 Самсонов Г В, Радоzikовская С В // *Успехи химии* 1961 Т 30, № 1 С 60
- 36 Миронов К Е, Камарзин Л А, Соколов В В и др // *Редкоземельные полупроводники Баку*, 1981
- 37 *Препаративные методы в химии твердого тела / Пер с франц, Под ред П Хагенмюллера М, 1976*
- 38 Thadkari N N // *Progress in Mat Sci* 1993 Vol 37 P 117
- 39 Gier T E, Pease D C, Sleight A W, Bither T A // *Inorg Chem* 1968 Vol 7 P 1646
- 40 Bither T A, Gillsion J L, Young H S // *Inorg Chem* 1966 Vol 5 P 1559
- 41 Crockett D C, Grossman R A // *Inorg Chem* 1964 Vol 3 P 644
- 42 Chamberland b, Sleight A W // *Solid State Commun* 1967 Vol 5 P 765
- 43 Kimura I // *J Appl Phys Japan* 1963 Vol 2 P 312
- 44 Бацанов С С, Лихова В Ф, Мороз Э М // *Журн неорг химии* 1971 Т 16 С 312
- 45 Бацанов С С, Мороз Э М // *Физ-хим обработка материалов* 1972 Т 6 С 127
- 46 Бацанов С С, Дерибас Л А, Кустова Т Н // *Журн неорг химии* 1967 Т 12 С 2283
- 47 Бацанов С С, Доронин Г С, Мороз Э М и др // *Физ горен взрыва* 1969 Т 5 С 283
- 48 Бацанов С С, Мороз Э М, Ручкин Е Д, Лазарева Е В // *Изв АН СССР Сер хим наук* 1973 Т 10 С 2323
- 49 Мороз Э М, Кетчик С В, Бацанов С С // *Журн неорг химии* 1972 Т 17 С 1775
- 50 Graham R A, Morosin B, Horic Y e a // *Shock waves in condensed matter / Ed Y M Gupta New York, 1986* P 693
- 51 Политов А А, Фусенко Б А, Просанов И Ю // *Докл РАН* 1994 Т 334 С 194
- 52 Solinas I, Lutz Y D // *J Solid State Chem* 1995 Vol 117 P 34
- 53 Hench L L, West J K // *Chem Rev* 1990 Vol 90, N 1 P 33
- 54 Brinker C J, Scherer G // *Sol-gel science The physics and chemistry of sol-gel processing* San Diego, 1989
- 55 Klein L C (ed) // *Sol-gel technology* Park Rldge, New York, 1988
- 56 Dunn B, Farrington G C, Katz B // *Solid State Ionics* 1994 Vol 70/71, pt I P 3
- 57 Вольхин В В // *Ионный обмен и ионометрия* Вып 9 / Под ред Ф А Белинской СПб, 1996 С 3
- 58 Livage J // *Solid state ionics / Eds M Balkanski, T Takahashi, H L Tuller Amsterdam, 1992* P 649
- 59 Vogler I // *Wiss Informationszentrum Berlin*, 1989 Bd 15, N 6 S 27
- 60 Durakpasa H, Brieler M W, Dunn B // *Electrochim Acta* 1993 Vol 38 P 371
- 61 Liu Y-J, De Groot D C, Schindler J L e a // *Chem Mater* 1991 Vol 3 P 992
- 62 Ruiz-Hitsky E, Aranda P, Casal B // *J Mater Chem* 1993 Vol 2 P 371
- 63 Livage J, Henry M Sanchez C // *Prog Solid State Chem* 1988 Vol 18 P 259
- 64 Boilot J P // *Silicates Industries* 1989 N 11–12 P 187
- 65 Ulrich D // *Chemtech* 1988 N 4 P 242
- 66 Bhattacharya A K, Hartridge A, Mallick K K, Woodhead J L // *J Mat Sci* 1996 Vol 31 P 5005

- 67 Yamamoto O, Arati Y, Takedo Y, Imanishi N Solid state ionic materials // Eds B V R Chowdari, M Yahaya, I A Talib, M M Salleh Singapore, 1994 P 51
- 68 Mazdyashi K S, Lynch C T, Smith S S // J Amer Ceram Soc 1967 Vol 50 P 532
- 69 Satyanarayana N, Patchemmal R, Muradharam P // Solid state ionics New developments / Eds B V R Chowdari, M A K L Dissanayake, M A Careem Singapore, 1996 P 463
- 70 Colombar P, Novak A // J Mol Struct 1988 Vol 177 P 277
- 71 Livage J // Solid State Ionics 1992 Vol 50 P 307
- 72 Chandra S, Rai D K, Pandey K // Solid state ionics New developments / Eds B V R Chowdari, M A K L Dissanayake, M A Gareem Singapore, 1996 P 235
- 73 Liang C C // J Electrochem Soc 1973 Vol 120 P 1289
- 74 Poulsen F W, Moller P J // Proc 6th Risolntern Symp on Metallurgy and Materials Sci 1985 P 159
- 75 Poulsen F W, Andersen N H, Kindt B, Schoonman J // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 119
- 76 Maier J J // Phys Chem Solids 1985 Vol 46, N 3 P 309
- 77 Khandkar A, Wagner J B // Ext Abstr 833, ECS Meeting San Francisco, 1983 P 332
- 78 Shahi K, Wagner J B // J Electrochem Soc 1981 Vol 128, N 1 P 6
- 79 Chang M R W, Shahi K, Wagner J B // J Electrochem Soc 1984 Vol 131, N 5 P 1213
- 80 Kumar A, Shahi K // J Phys Chem Sol 1995 Vol 56, N 2 P 215
- 81 Maier J // Mat Res Bull 1985 Vol 20 P 383
- 82 Khandkar A, Wagner J B // Solid State Ionics 1986 Vol 20, N 2 P 267
- 83 Maier J, Reichert B // Ber Bunsenges Physik Chem 1986 Bd 90 S 666
- 84 Khandkar A, Tare V B, Wagner J B // Rev Chim Miner 1986 Vol 23 P 274
- 85 Fujitsu S, Kobayashi H, Koumoto K, Yanagida H // J Electrochem Soc 1986 Vol 133, N 7 P 1497
- 86 Уваров Н Ф Ионная проводимость твердофазных наноконпозитов Докт дис Новосибирск, 1997
- 87 Brune A, Wagner J B // Solid State Ionics 1987 Vol 25, N 1 P 165
- 88 Nakamura O, Goodenough J B // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 1 P 119
- 89 Asai T, Kawai S, Yumoto H, Takagi S // Solid State Ionics 1989 Vol 34, N 1 P 195
- 90 Slade R C T, Junku H, Knowles J A // Solid State Ionics 1992 Vol 50, N 3/4, P 287
- 91 Dudney N J // J Amer Ceram Soc 1987 Vol 70, N 2, P 65
- 92 Dudney N J // Solid State Ionics 1988 Vol 28-30, N 5 P 1065
- 93 Petranovic N, Susic M // J Chem Phys Faraday Trans 1 1979 Vol 75, N 9 P 2083
- 94 Adams S, Hartharan K, Maier J // Solid State Phenomena. 1994 Vol 39-40 P 285
- 95 Немудрый А П, Порошина И А, Исупов В П и др // Изв Сиб отд АН СССР Сер хим наук 1987 Вып 2, № 5 С 48
- 96 Nemudry A P, Isupov V P, Kotsupalo N P, Boldyrev V V // React Solids 1986 Vol 1 P 222
- 97 Nagai M, Nishino T // Solid State Ionics 1992 Vol 53-56, N 1. P 63
- 98 Nagai M, Nishino T // J Amer Ceram Soc 1993 Vol 76, N 4 P 1057
- 99 Navarro L M, Recto P, Duran P // J Mat Sci 1995 Vol 30 P 1931
- 100 Guo X, Yuan R // J Mat Sci 1995 Vol 30 P 923
- 101 Kurek P, Nowinski J, Jakubowski W // Solid State Ionics 1989 Vol 36, N 2 P 243
- 102 Nowinski J, Kurek P, Jakubowski W // Ibid P 213

§3. Выращивание монокристаллов суперионных проводников

Выбор методов выращивания монокристаллов СИП зависит от физических и химических характеристик кристаллизующего вещества. Оптимальные условия получения кристаллов определяются, исходя из фазового состава исходного вещества и его вида (порошок, слиток и т.п.), типа кристаллизационной атмосферы, вида контейнера, скорости выращивания, характера начальных стадий кристаллизации (спонтанное зарождение или кристаллизация на затравку) и многих других параметров. Методы кристаллизации можно условно разделить на несколько основных групп [1, 2]:

- выращивание кристаллов в твердой фазе,
- из растворов, в том числе и раствор-расплавные методики,
- из растворов и расплавов при повышенных давлениях,

из расплавов,
из газовой фазы.

Ниже будут рассмотрены основные методы получения монокристаллов, используемые при выращивании суперионных материалов [3].

3.1. Выращивание кристаллов в твердой фазе

Для получения новых материалов часто используется метод твердофазных реакций [4]. При отжиге веществ после завершения процесса синтеза происходят процессы рекристаллизации, при которых в материале образуются новые зерна со способными к перемещениям границами. После продолжительной выдержки при температурах несколько ниже точки плавления часть кристаллитов существенно увеличивается в размерах. Описанным выше способом были получены, например, монокристаллы типа NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_1\text{O}_{12}$, $2 < x < 2,4$); отжиг при 1245°C в течение 4 месяцев приводил к росту кристаллитов размером до 100–300 мкм [5].

3.2. Выращивание кристаллов из растворов

Кристаллизация из растворов позволяет получать кристаллы соединения, химический состав которого может отличаться от химического состава исходной жидкой фазы. В зависимости от температуры процесса и химической природы растворителя различают кристаллизацию из низкотемпературных растворов и рост из солевых расплавов (раствор-расплавные методы). Сразу отметим, что при росте из раствора процессы идут при температурах, значительно меньших температуры плавления, поэтому получаемые кристаллы менее дефектны, чем выращенные из расплава.

Ниже рассмотрим основные методы выращивания кристаллов на примерах получения различных СИП.

При росте кристаллов необходимо создать пересыщение. Это состояние может быть реализовано различными путями, например, локальной добавкой к растворителю таких компонентов, которые понижают растворимость кристаллического вещества, изменением температуры, смешением различных растворов и т.д.

3.2.1. Способы кристаллизации за счет изменения температуры. Пересыщение достигается путем непрерывного изменения (повышения или понижения) температуры во всем объеме кристаллизатора.

Этот способ был использован для получения кристаллов RbAg_4I_5 из раствора AgI и RbI в иодистоводородной кислоте [6]. При правильно подобранных соотношениях компонентов (концентрация катионов Rb^+ лежит в пределах 17,5–18,5 масс.% от общей концентрации катионов) и добавлении H_3PO_4 в раствор (для нейтрализации свободного молекулярного иода) удается получить [6] монокристаллы высокого качества. Кристаллы размером до 1 см с четким октаэдрическим габитусом были выращены в режиме ступенчатого понижения температуры с периодичностью 1° каждые 12 ч.

Рассмотрим способы создания пересыщения с использованием зон с различными температурами: в одной из зон происходит растворение вещества, в другой — рост кристалла.

Для получения кристаллов PyrAg_5I_6 и $\text{Pyr}_5\text{Ag}_{18}\text{I}_{23}$ (где $\text{Pyr} = (\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})^+$ — пиридин-ион) [7] использовали аппаратуру, показанную на рис. П.3.1.

Ростовой кристаллизатор состоял из двух камер, в которых содержался насыщенный раствор AgI и PyrI в 57%-ной иодистоводородной кислоте при разных температурах. Сосуды сообщаются между собой через горизонтальные трубки. В результате циркуляции насыщенный раствор, поступающий из камеры с более низкой температурой T_0 , становится пересыщенным в камере с температурой T_1 , что и обеспечивает необходимое для роста кристаллов пересыщение. Кристаллы спонтанно росли на стенках сосуда; за несколько недель кристаллы вырастали до 5 мм в длину и 1 мм в поперечнике.

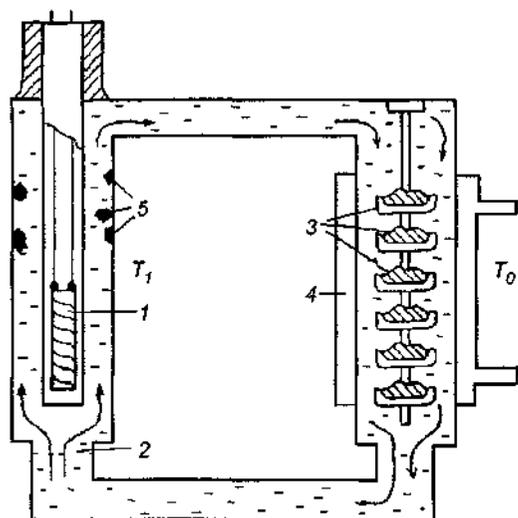


Рис II 3 1 Схематический вид установки для выращивания монокристаллов из раствора

1 — нагреватель, 2 — фильтр, 3 — исходная твердая фаза, 4 — холодильник, 5 — кристаллы. Стрелками показано направление циркуляции раствора $T_0 < T_1$

3.2.2. Кристаллизация при постоянной температуре. Пересыщение раствора может достигаться при постоянной температуре за счет испарения раствора, отбора растворителя или разбавления исходного раствора

В [8, 9] монокристаллы $RbAg_4I_5$ были получены кристаллизацией из раствора в ацетоне AgI и RbI взятых в соотношении от 1 1,3 до 1 3,28, при температурах выше $57^\circ C$. Поскольку в интервале температур от $57^\circ C$ до температуры кипения растворимость кристаллов характеризуется отрицательным температурным коэффициентом, то процесс роста можно вести двумя способами: за счет увеличения температуры или благодаря созданию пересыщения отбором растворителя. В первом случае из-за малого диапазона изменения температуры ($T < 3^\circ C$) возникают трудности при выращивании больших кристаллов, поэтому процесс роста кристаллов осуществлялся за счет отбора конденсата в кристаллизаторе, показанном на рис II 3 2. В кристаллизатор помещали затравочный кристалл и добивались такой степени пересыщения, при которой скорость роста грани составляла 0,2–0,3 мм/сут. Для получения качественных кристаллов точность поддержания температуры должна быть не менее $0,1^\circ$, чтобы не происходил захват маточного раствора

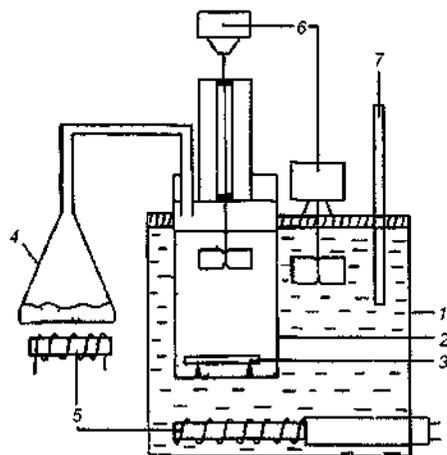


Рис II 3 2 Кристаллизатор для выращивания больших монокристаллов $RbAg_4I_5$ раствором методом [8]

1 — термостат, 2 — кристаллизационная камера, 3 — подложка для кристаллов, 4 — сборник конденсата, 5 — нагреватель, 6 — мешалка, 7 — термометр

Выращивание кристаллов AgI из водных растворов основывается на особенностях системы AgI—KI (или HI)—H₂O. Иодистое серебро хорошо растворяется в водных растворах KI или HI, его растворимость быстро растет по мере увеличения концентрации растворителя [9]. Как видно из рис. 3.3, возрастание температуры приводит к понижению растворимости AgI в исследованном интервале концентраций KI. Поэтому кристаллизацию можно вести либо при постоянной температуре — разбавлением исходного раствора, либо при постоянной концентрации раствора — повышением температуры в зоне роста или в объеме раствора. В обоих случаях в системе создается пересыщение, необходимое для роста кристаллов.

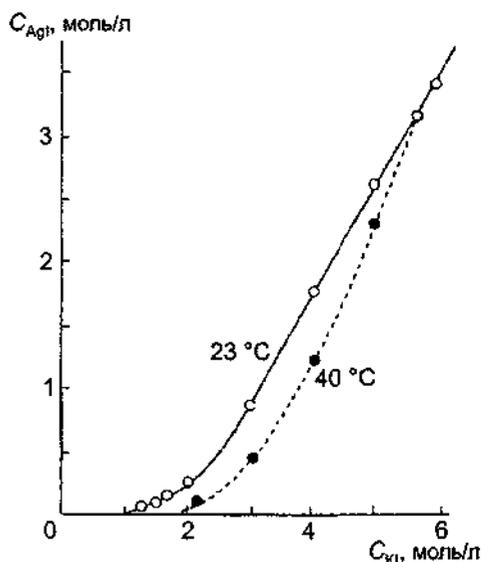


Рис. 3.3 Кривые растворимости AgI в концентрированном растворе KI
Светлый кружок — данные [9], темный — расчет по данным [9]

Разбавление достигалось несколькими способами: а) добавлением воды, медленно поступающей сверху через стеклянную трубку в ростовую камеру, содержащую насыщенный при комнатной температуре раствор AgI в KI [9, 10]; б) поступлением воды из паровой фазы, образующейся при испарении H₂O в соседнем сосуде [11], в) принудительной подачей воды снизу в ростовую камеру через специальные мембраны [12]. Указанные методики позволили получить монокристаллические образцы β-фазы AgI размерами до 20 мм в длину и несколько миллиметров в поперечнике.

3.3. Раствор-расплавные методики

При кристаллизации из растворов в расплавах особое значение имеет знание фазовой диаграммы участвующих компонентов, поскольку в этом случае можно установить параметры кристаллизации, прежде всего температурный режим. Так как система расплавленных солей одновременно может содержать нейтральные молекулы, простые и комплексные ионы, то при понижении температуры в системе возможно образование эвтектик, твердых растворов или соединений.

Если в качестве растворителя используются расплавы, то растворитель и растворяемое вещество в расплавленном состоянии должны обладать полной смешиваемостью, но не должны образовывать твердый раствор. Наиболее пригоден растворитель, дающий с растворяемым веществом эвтектику с высоким содержанием растворителя.

Для осуществления процесса кристаллизации в расплавах солей в качестве растворителя лучше выбирать расплавы, удовлетворяющие следующим требованиям: 1) растворитель — легкодоступное химически чистое вещество; 2) растворяемое вещество имеет боль-

шой положительный температурный коэффициент растворимости; 3) растворимость вещества конгруэнтна, т.е. внутри системы не протекают химические реакции; 4) низкая упругость пара при рабочих температурах; 5) небольшая вязкость расплава; 6) невысокая агрессивность относительно материала тигля; 7) легкая растворимость растворителя в воде.

Уменьшить влияние примесей удастся использованием растворителей, имеющих общие атомы с выращиваемым соединением. Для выращивания кристаллов с целью понижения рабочей температуры роста необходимо, чтобы точка плавления растворителя была как можно ниже точки плавления растворяемого вещества. В качестве растворителя применяют и смесь солей, но в этом случае образование комплексов или соединений осложняет подбор условий выращивания. При выращивании кристаллов из растворов в расплавах разумно использовать затравочные кристаллы, что ограничивает число растущих кристаллов, а рост происходит в нужной области наиболее благоприятных пересыщений.

Необходимо учитывать, что при росте кристаллов может произойти захват части растворителя (маточного раствора), особенно если осуществляется изоморфное вхождение элементов растворителя в решетку выращиваемого вещества. Для исключения этого размерные параметры компонентов должны сильно отличаться или растворитель и растворяемое вещество должны обладать общими составными частями. Экспериментальные трудности кристаллизации из растворов в расплавах определяются агрессивностью участников реакции, величиной температуры кристаллизации и точностью ее поддержания.

При кристаллизации в изотермических условиях для роста кристаллов создается локальный температурный градиент, что влечет за собой возникновение в области кристаллизации высокого пересыщения. Аппаратурно это достигается применением охлаждаемого стержня.

Раствор-расплавный метод широко используется для получения кристаллов ТЭЛ. Рассмотрим в качестве примера рост кристаллов литийпроводящих материалов $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Sc}$) [13, 14]. В качестве растворителя использовали смесь $\text{LiF}-\text{V}_2\text{O}_5$, причем фторид лития здесь является и растворителем, и источником ионов Li^+ для кристаллизующего соединения. Локализация зародышеобразования происходила на вращающемся платиновом стержне диаметром 6 мм при средней скорости охлаждения системы 0,5 град./ч. Темпера-

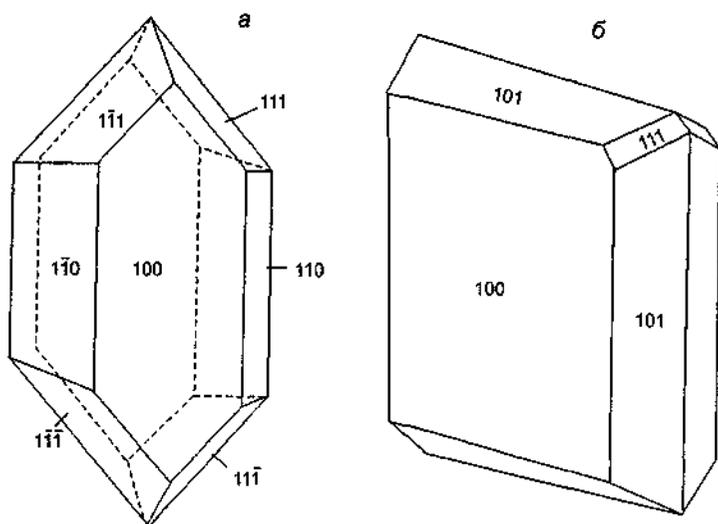


Рис. 13.4. Габитус монокристаллов $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ [14]
а — $\text{M} = \text{Fe}$, б — $\text{M} = \text{Sc}$

урный интервал кристаллизации составлял 800–650°C. Исследование фазообразования в системах $M_2O_3-NH_4H_2PO_4-LiF-V_2O_5$ позволило определить температурные области устойчивости фосфатов заданных составов и найти условия монофазной кристаллизации соединений $L_1M_2(PO_4)_3$. Габитус кристаллов существенно зависит от условий кристаллизации (в частности, от скорости охлаждения системы) и концентрации кристаллообразующих компонентов: призматические кристаллы формируются при более низких концентрациях и малых скоростях охлаждения, а пластинчатые — при более высоких концентрациях и больших скоростях охлаждения (рис. П.3.4)

3.4. Электролитическое осаждение

При электрокристаллизации из растворов или расплавов возникновение новой фазы на поверхности электрода происходит из более или менее сольватированных или комплексных ионов, находящихся в растворе (расплаве). В электрическом поле катионы (или анионы), нейтрализуясь, переходят из электролитической фазы на катод или анод. При этом процесс кристаллизации протекает в окружении посторонних катионов, анионов, нейтральных молекул или диполей растворителя электролитического раствора.

Например, монокристаллы $\beta-AgI$ были выращены достаточно редко встречающимся методом электрокристаллизации. При пропускании тока 50 мкА через ячейку $Ag/AgI/2I_2Py$ (где Py — пирен) в течение 2–3 месяцев на границе $AgI/2I_2Py$ образовывались кристаллы $\beta-AgI$ в виде гексагональных пластинок или пирамид размером до 10 мкм. Пластинки и пирамиды ориентированы осью $[0001]$ перпендикулярно направлению пропускания тока [15].

3.5. Гидротермальный синтез

Одним из путей повышения растворимости исходных компонентов служит повышение температуры раствора. Гидротермальная кристаллизация — это рост кристаллов из водных растворов при температурах выше 100°C и давлениях выше атмосферного. Существенной особенностью гидротермального выращивания кристаллов является применение минерализатора (или растворителя), вводимого в систему $A-H_2O$ для увеличения растворимости труднорастворимого компонента A . Таким образом, за счет высоких температур, давлений и введения минерализатора можно перевести в растворенное состояние кристаллизующее вещество, обеспечить необходимое пересыщение раствора и провести кристаллизацию исследуемого соединения.

К недостаткам метода следует отнести трудность, а зачастую и невозможность прямого наблюдения процессов, происходящих в закрытых автоклавах (рис. П.3.5). Экспериментатор вынужден точно прогнозировать опыт и реконструировать процесс роста путем исследования продуктов реакции в охлажденном состоянии и при отсутствии давления.

Требованиям гидротермального способа удовлетворяют автоклавы, изготовленные из специальных сталей, с внутренними вкладышами из платины, тефлона или других щелоче-(кислото)-стойких материалов.

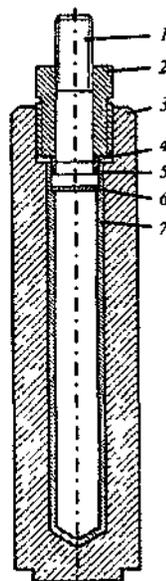


Рис. П.3.5. Схема стандартного гидротермального автоклава, футерованного защитным материалом (титаном), с затвором цилиндрического типа

1 — обтюратор, 2 — нажимная гайка, 3 — корпус автоклава, 4 — стальное кольцо, 5 — медное кольцо, 6 — титановая прокладка, 7 — титановый футеровочный вкладыш

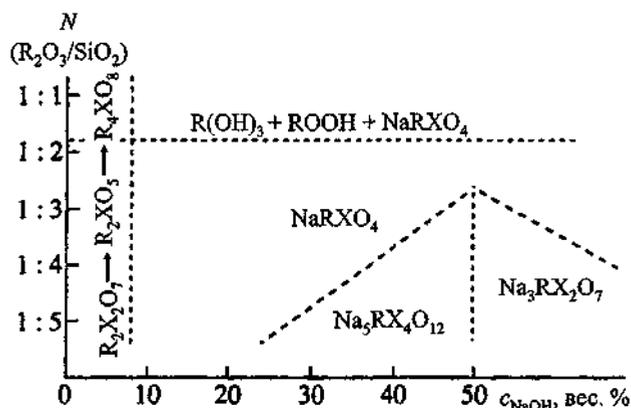


Рис II 3 6 Диаграмма полей кристаллизации редкоземельных соединений в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{XO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Y, Sc}$, $\text{X} = \text{Si, Ge}$) [16]



Рис II 3 7 Внешний вид кристаллов $\text{Na}_5\text{ScSi}_4\text{O}_{12}$, полученных гидротермальным методом [16]

В работе [16] были изучены процессы гидротермальной кристаллизации в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{XO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Y, Sc}$; $\text{X} = \text{Si, Ge}$) при варьировании параметров кристаллизации: в температурном диапазоне $400-500^\circ\text{C}$ и изменении отношения $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (или $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$) от 1 до 0,1 и концентрации щелочи от 0 до 50 масс.%. Как видно из диаграммы полей кристаллизации (рис. II.3.6), соединение типа $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ образуется при большом избытке SiO_2 . Внешний облик полученных кристаллов $\text{Na}_5\text{ScSi}_4\text{O}_{12}$ представлен на рис. II.3.7.

3.6. Выращивание из расплавов

Кристаллизацию из расплавов можно рассматривать как рост кристаллов растворителя, при котором растворенный компонент, например примесь, остается в растворе, а чистый растворитель выкристалливывается. Из расплава можно выращивать кристаллы только таких веществ, которые не только плавятся без разложения, но и выдерживают перегрев.

Различают методы выращивания кристаллов в тиглях и без использования тиглей. Преимуществом первых по сравнению со вторыми является большая простота технологии. Кроме того, такие способы дают возможность получать кристаллы относительно сложной

формы (в том числе профилированные). К недостаткам тигельных методов надо отнести различные виды взаимодействия расплава с тиглем, что сказывается на качестве кристаллов.

Тигельные методы разбиваются на группы с неподвижным тиглем и с перемещением тигля или печи.

Кристаллизация с применением тиглей

3.6.1. Метод Киропулоса. В этом методе рост кристаллов осуществляется путем плавного снижения температуры расплава с помощью специального холодильника. При его реализации (рис. II.3.8) затравка укрепляется на кристаллодержателе, который одновременно выполнен как холодильник, поэтому теплообмен между держателем, затравкой и расплавом имеет существенное значение. Растущий кристалл вращается и медленно поднимается. Вследствие охлаждения затравки изотерма плавления проходит на некотором расстоянии вне кристалла, и он растет из переохлажденного расплава при образовании кристаллических граней с полиэдрическим обликом.

Описанный метод был использован для выращивания кристаллов литиевого проводника $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [13, 14]. Кристаллы $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ плавятся конгруэнтно при 1490°C , что дает возможность получения кристаллов прямой кристаллизацией из расплава. Однако при длительной выдержке шихты состава $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в расплавленном состоянии происходит постепенное разложение исходного материала по реакции



Результатом протекания этой реакции являются нарушение стехиометрии расплава и, как следствие, ухудшение качества растущих кристаллов. Кристаллы $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ удалось получить методами Чохральского и Киропулоса на установке с высокочастотным нагревом при достаточно высоких скоростях роста. В качестве контейнеров использовали Pt- или Ir-тигли. Затравкой служили монокристаллические блоки Li—Sc-фосфата. Скорость вращения затравочного стержня 15–20 об./мин, скорость вытягивания 1–5 мм/ч. Полученные были состояли из нескольких монокристаллических блоков, характеризующихся совершенной спайностью в двух направлениях. Размер блоков ($5 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$) позволил получить образцы, пригодные для изучения анизотропии ионной проводимости.

3.6.2. Метод Чохральского. В этом методе расплав находится в тигле, в который сверху погружается затравка для инициирования процесса кристаллизации (рис. II.3.9). Температура расплава поддерживается постоянной (в этом главное отличие от метода Киропулоса), а кристалл, в соответствии со скоростью роста, поднимается вверх с одновременным вращением (иногда вращается тигель). В отличие от метода Киропулоса здесь скорость вытягивания играет существенную роль и должна быть согласована со скоростью процесса кристаллизации. Кристаллизация должна происходить в верхней части поверхности расплава или соответственно в мениске расплава, несколько поднятом кристаллом в результате действия капиллярных сил. Вытягивание можно осуществлять поднятием кристалла или опусканием тигля.

Рис. II.3.9 Схема аппарата для выращивания кристаллов в форме стержней методом Чохральского

1 — растущий кристалл; 2 — расплав; 3 — нагреватель; 4 — дополнительный нагреватель. Стрелками показаны поток воды или холодного газа и вращение кристалла

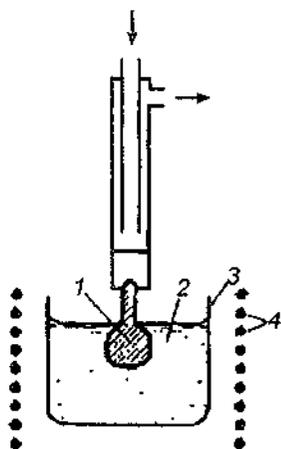
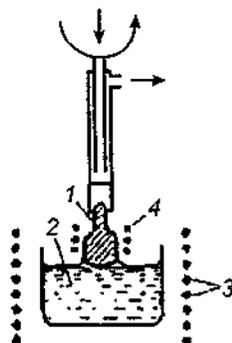


Рис. II.3.8 Схема аппарата для выращивания кристаллов по методу Киропулоса путем кристаллизации на затравку
1 — растущий кристалл, 2 — расплав, 3 — тигель, 4 — нагреватель. Стрелками показан поток холодного газа



При вытягивании веществ из более чем однокомпонентного расплава следует учитывать изменение состава по длине образца. Для получения крупных монокристаллов Li_3N (проводник по ионам лития) использовали метод Чохральского [17, 18]. Исходная шихта (порошок Li_3N) засыпалась в слегка конический тигель, изготовленный из материала, устойчивого к Li_3N , например вольфрама или молибдена. Поскольку для получения кристаллов высокого качества необходимо использовать шихту с минимальным содержанием газовых примесей (кислорода воздуха и т.п.), то синтез шихты проводился непосредственно в кристаллизационной камере. Для этой цели металлический литий подвергался обработке в атмосфере азота. Рост кристаллов из тигля осуществлялся в атмосфере чистого N_2 при давлении 700 мм рт. ст., т.е. выше давления разложения Li_3N на жидкий Li и газ N_2 . Вытягивание монокристаллов происходило со скоростью 0,7–5 мм/ч, скорость вращения затравки составляла 30 об./мин. Оптимальная скорость роста — 3 мм/ч. Монокристаллические булы рубинового цвета размером до 50 мм в длину и диаметром до 35 мм охлаждали до комнатной температуры со скоростью 40 град./ч. Исследования показали, что предпочтительное направление роста идет перпендикулярно с-оси, т.е. вдоль слоев кристаллической структуры. Главные трудности при выращивании булы сопряжены с процессом затравливания кристалла, поскольку на затравочном стержне возникает множество разноориентированных отдельных зерен. Поэтому в [16] было предложено использовать вместо затравки из Li_3N специальную вольфрамовую иглу, вставленную в медный держатель (рис. П.3.10). Это позволило вытягивать булы, состоящие из нескольких сростков, ориентированных вдоль оси роста. Отметим, что дополнительные сложности при выращивании Li_3N возникают из-за высокой химической активности материала, что приводит, например, к невозможности использовать тигли из железа или стеклоуглерода.

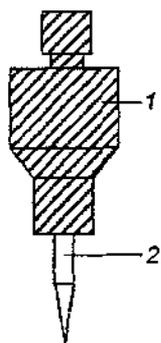


Рис П 3 10
Кристаллодержатель

1 — медный блок, 2 — вольфрамовая игла [17]

3.6.3. **Метод Стокбаргера–Бриджмена.** Этот метод является методом направленной кристаллизации, при котором закристаллизовывается весь объем расплава, помещенного в контейнер (рис. П.3.11). Процесс выращивания включает два режима: перемещение контейнера через зону расплавления и плавное снижение температуры в условиях постоянного градиента температурного поля. В варианте Бриджмена используется вертикальная печь, внутри которой медленно опускается наполненный соответствующим материалом тигель или ампула. Максимальная температура печи на 50–100°C выше температуры плавления материала, и в этой зоне в ампуле происходит гомогенизация расплава. Температурный градиент необходим для образования зародышей, и он создается искусственно с помощью дополнительных нагревателей.

Для выращивания кристаллов по методу Стокбаргера необходим как можно более высокий температурный градиент в области кристаллизации. Это достигается применением двух отдельных печей

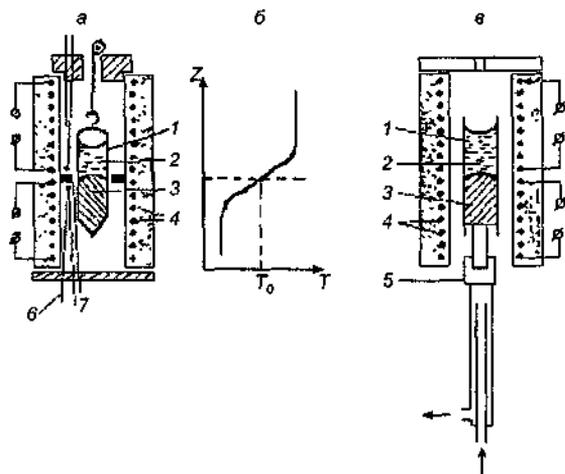


Рис П 3 11 Схемы способов Стокбаргера (а и в) и распределение температуры вдоль печи (б)

1 — контейнер, 2 — расплав, 3 — растущий кристалл, 4 — нагреватель, 5 — устройство для опускания контейнера, 6 — термопара, 7 — тепловой экран T_0 — точка плавления кристаллизующего вещества, стрелками показан поток воды или холодного газа

Конечно, существуют варианты медленного перемещения печи при неподвижном тигле, а также использования тигля в виде лодочки в установке горизонтального типа (рис. II.3.12)

Монокристаллы со структурой флюорита MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Mg, Zn, R$ — редкоземельный ион) были получены из расплава методами Бриджмена и Стокбаргера [19, 20]. Шихту засыпали в графитовый тигель, а нагрев осуществлялся индукционной (с графитовым нагревателем) печью. Для получения больших (диаметром до 5 см) кристаллов MF_2 , ориентированных вдоль направления $\langle 111 \rangle$, использовали [21] тигель специальной формы (рис. II.3.13). Реакционной атмосферой служили фтористый водород HF, смеси $HF+CF_4$ или C_2F_6 с инертным газом-носителем (He). При применении установки Бриджмена вертикального типа [21] кристаллы MF_2 выращивали при скорости вращения 1 об./мин и скорости опускания тигля 2,5 мм/ч.

3.6.4. Метод капиллярного формообразования (метод Степанова). Метод капиллярного формообразования (edge-defined, film-fed growth method) использует действие капиллярных сил, при этом расплав подпитывает растущий кристалл через специальной формы фильеры, что и позволяет выращивать кристаллы в форме монокристаллических трубок и лент (рис. II.3.14) [22, 23]. Монокристаллы Na-β-глинозема были выращены из расплава шихты Na_2O и Al_2O_3 (шихту предварительно спекали при 1200°C). Для подавления испарения натрия использовали инертный газ (давление 120 атм); полученные монокристаллические трубки Na-β-глинозема имели включения посторонней фазы Al_2O_3 , что свидетельствовало о дефиците натрия. Mg-замещенный β-глинозем и β'- Al_2O_3 выращены также в виде лент; направление роста вдоль оси a или c , скорость роста составляла несколько миллиметров в час.

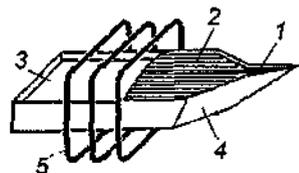


Рис II.3.12 Схема направленной горизонтальной кристаллизации

1 — затравка, 2 — кристалл, 3 — расплав, 4 — контейнер, 5 — нагреватель

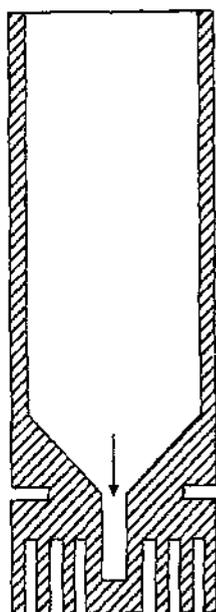


Рис II.3.13 Графитовый тигель для выращивания кристаллов MF_2 ($M = Ca, Ba, Sr$) [21] (стрелкой отмечено положение затравочного кристалла)

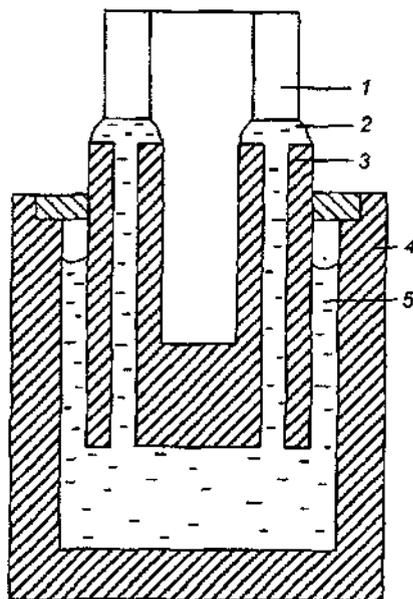


Рис II.3.14 Схема установки для выращивания профилированных монокристаллов β-глиноземов (в виде трубок) [22]

1 — монокристаллическая трубка, 2 — зона расплава, образующаяся под действием капиллярных сил, 3 — фильера, 4 — тигель (Ir), 5 — расплав β-глинозема

Бестигельные методы

Бестигельные методы используются для выращивания из расплавов монокристаллов веществ, для которых вследствие химической активности или очень высокой температуры плавления нет подходящих тиглей

3.6.5. Метод плавающей зоны. Рассматриваемый метод заключается в том, что вдоль свободно стоящего, закрепленного лишь на концах стержня (изготовленного из кристаллизующегося материала) перемещается расплавленная зона. Расплав удерживается в виде капли между обеими частями стержня

В [24] кристаллы ZrO_2 , стабилизированные Y, были выращены на воздухе методом плавающей зоны с нагревом ксеноновым источником

Высокие температуры плавления ($2690^\circ C$ для ZrO_2 и выше $2900^\circ C$ для многих твердых растворов на основе ZrO_2) и химическая агрессивность расплавов систем с ZrO_2 заставили использовать специальный метод прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере, разработанный в ФИАНе [25]. Процесс состоит из трех основных фаз: плавление стартового материала (который может иметь состав и не отличающийся от состава основного материала), индукционное плавление основного материала токами высокой частоты и выдержка расплава в твердой оболочке того же состава, что и расплав. Кристаллы оксида циркония, стабилизированного Y, Ca, Mg, Sr, Ba, Sc, La и PЗЭ с содержанием до 40 мол %, выращивали в водоохлаждаемом медном контейнере (рис П 3 15). Для стартового плавления использовали шихту (смесь исходных компонентов ZrO_2 и соответствующих оксидов) с металлическим Zr в виде небольших кусочков. При расплавлении в течение 10–15 мин происходит интенсивное окисление металла, а затем после 20–30 мин выдержки при $3000^\circ C$ проводился рост кристаллов путем медленного (10–30 мм/ч) опускания контейнера с расплавом относительно индуктора. Рост монокристаллов начинается на зернах поликристаллической оболочки с постепенным разрастанием нескольких блоков. Весь процесс занимает более 10 ч, что позволяет получать монокристаллические блоки длиной до 80 мм и площадью поперечного сечения до 10 см^2 . По данным рентгеноструктурного анализа кристаллы $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ имели кубическую фазу при содержании Y_2O_3 более 7 мол %. Для снятия внутренних напряжений выращенные образцы отжигали в вакууме или атмосфере инертного газа.

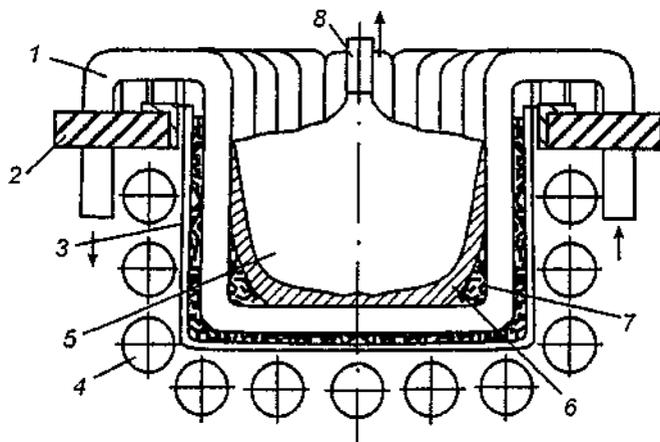


Рис П 3 15 Холодный контейнер для выращивания гугоплавких кристаллов методом высокочастотного нагрева [25]

1 — трубчатый водоохлаждаемый элемент, 2 — изолирующее кольцо, 3 — изолирующий стакан, 4 — индуктор, 5 — расплав, 6 — слой закристаллизованного расплава, 7 — шихта, 8 — растущий кристалл

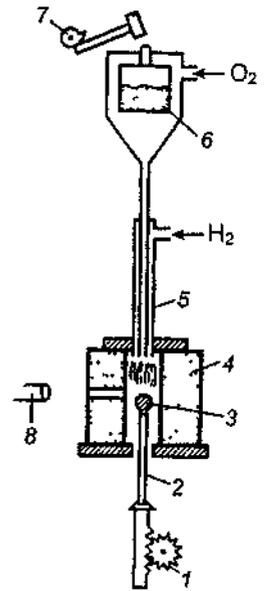


Рис П 3 16 Схема установки для выращивания кристаллов по методу Вернейля

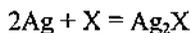
1 — механизм для опускания кристалла, 2 — кристаллодержатель, 3 — растущий кристалл, 4 — муфель, 5 — горелка, 6 — бункер, 7 — механизм встряхивания, 8 — катетометр

3.6.6. Метод Вернейля. В этом методе материал в виде тонкоизмельченного порошка подается в H_2-O_2 пламя. Это пламя нагревает вершину растущего кристалла и создает на ней расплавленный слой, который вследствие большого аксиального температурного градиента мал по толщине. Подаваемый материал плавится уже в пламени или расплавленном слое, и рост кристалла продолжается в вертикальном направлении (рис П 3 16)

Метод использовали для получения номинально чистых и допированных Mg и Zr кристаллов β -галлатов [26]

3.7. Выращивание кристаллов из паровой фазы

На рис П 3 17 показана предложенная в [27, 28] схема роста кристаллов $\alpha-Ag_2X$ ($X = S, Se$) в системе твердое тело–газ. Серебро поступает в зону роста из твердой фазы, атомы S(Se) — из газовой. Рост происходит на границе раздела твердая фаза–газ. В ампуле, где находится исходный материал Ag_2X в виде слитка, создается температурный градиент. Температура подбирается таким образом, что на “горячем” конце происходит термическое разложение материала, а на другом, “холодном”, протекает поверхностная реакция



В “горячей” зоне ионы серебра инжектируются в Ag_2X (находящийся в твердом состоянии), а поскольку в $\alpha-Ag_2X$ высокоподвижными являются как катионы, так и электроны, то можно говорить о диффузии атомов серебра через α -фазу Ag_2X к месту протекания реакции. Таким образом, скорость роста кристалла Ag_2X может лимитироваться либо подводом атомов серебра (режим *a*), либо диффузией неметалла X в паровой фазе (режим *b*). Для режима *a* движущей силой диффузии атомов Ag служат температурный и концентрационный градиенты. Кроме того, при этом наблюдается разделение газового пространства для газа, выделяющегося при разложении материала, и газа, участвующего в росте кристалла. Максимальные скорости роста кристаллов составляли 5,6 мм/ч (при $T_{\text{роста}} = 300^\circ\text{C}$ и

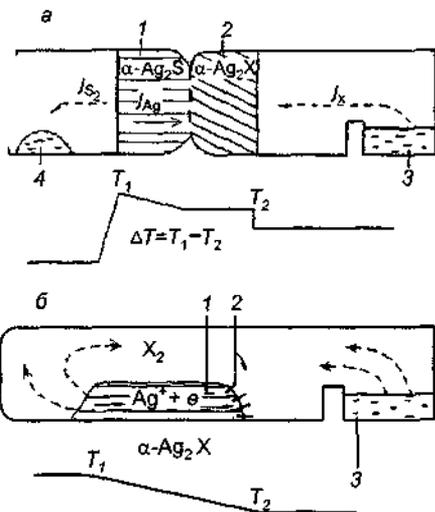


Рис II 3 17 Схема процесса роста монокристаллов ионно-электронных проводников $\alpha\text{-Ag}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{S, Se}$) ампулы с разделенным (а) и общим (б) газовым пространством (по данным [27, 28])

1 — исходный поликристаллический материал, 2 — монокристалл $\alpha\text{-Ag}_2\text{X}$, 3 — расплав неметаллического компонента, 4 — неметаллический компонент после разложения исходного материала T_1 — температура разложения $\alpha\text{-Ag}_2\text{X}$, T_2 — температура роста кристаллов

$T_{\text{разл}} = 600^\circ\text{C}$) для $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и 3,7 мм/ч (при $T_{\text{роста}} = 300^\circ\text{C}$ и $T_{\text{разл}} = 750^\circ\text{C}$) для $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$. При охлаждении кристаллы α -фазы переходят в $\beta\text{-Ag}_2\text{X}$ (при 178 и 133°C для Ag_2S и Ag_2Se соответственно). При понижении давления паров неметаллического компонента (что достигается уменьшением температуры холодной зоны) осуществляется режим б, что приводит к росту кристаллов с ярко выраженной огранкой. Отметим, что использование кристаллизационной ампулы, показанной на рис II.3.17, а, позволяет выращивать на слитке, например из Ag_2S , кристаллы как Ag_2S , так и Ag_2Se , в зависимости от неметаллического компонента, помещенного в холодную зону ампулы. Для получения пластин $\alpha\text{-Ag}_2\text{X}$ с хорошей огранкой использовалась ампула, схематически показанная на рис. II 3 17, б. В этом случае нет разделения газового пространства для газа, принимающего участие в поверхностной реакции, и газа, выделяющегося из материала в "горячей" зоне, поэтому растущий кристалл имеет тот же состав, что и исходный.

Прямой синтезом из исходных твердых Ag и S по механизму пар-жидкость-

твердое тело были получены нитевидные кристаллы $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (две зоны нагрева, температура источника серебра до 1000°C , температура источника S — 110°C) [29].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Чернов А А, Гиваргизов Е И, Багдасаров Х С и др. Образование кристаллов. Современная кристаллография М, 1980 Т 3
- 2 Вильке Л-Т. Методы выращивания кристаллов / Пер с нем Л, 1968
- 3 Иванов-Шниц А К, Демьянец Л Н // Кристаллография 1995 Т 40, № 6 С 1077
- 4 Третьяков Ю Д. Твердофазные реакции. М, 1978
- 5 Colomban Ph // Solid State Ionics 1986 Vol 21, N 2 P 97
- 6 Manning M R, Venuto C J, Boden D P // J Electrochem Soc 1971 Vol 118, N 12 P 2031
- 7 Hibma T // Phys Rev B 1977 Vol 15, N 12 P 5797
- 8 Миценко А В, Иванов-Шниц А К, Гоффман В Г, Боровков В С // Электрохимия 1977 Т 13, № 12 С 1858
- 9 Mills D R, Perrot C M, Fletcher N H // J Cryst Growth 1970 Vol 6, N 2 P 266
- 10 Cochran G // Brit J Appl Phys 1967 Vol 18 P 687
- 11 Hills M E // J Cryst Growth 1970 Vol 7, N 2 P 257
- 12 Varga M, Vannay L // Cryst Res Technol 1986 Vol 21, N 1 P K1
- 13 Быков А Б, Демьянец Л Н, Доронин С Н и др // Кристаллография 1987 Т 32, № 6 С 1515
- 14 Быков А Б, Демьянец Л Н, Доронин С Н и др // Рост кристаллов / Ред. Х С Багдасаров, Э Л Лубе. М, 1988 Т 16 С 44
- 15 Baranek B, Fairvovich R, Perissinotti J I, Walsoe de Reza N E // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt II P 301

- 16 Демьянец Л Н, Мельников О К, Максимов Б А и др // Кристаллография 1981 Т 26, № 4 С 735
 17 Schonherr E, Muller G Winckler E // J Cryst Growth 1978 Vol 43, N 4 P 469
 18 Schonherr E, Kohler A, Pfrommer G // Inorganic syntheses / Ed S L Holt, Jr New York, 1983 Vol 22 P 48
 19 Walker P J // Progr Cryst Growth Charact 1981 Vol 3 P 103
 20 Atherton L J, Payne S A // Ann Rev Mat Sci 1993 Vol 23 P 453
 21 Pastor R C, Arta K // Mat Res Bull 1975 Vol 10 P 493
 22 Cocks F H, Stormont R W // J Electrochem Soc 1974 Vol 121, N 4 P 596
 23 Morrison A D, Stormont R W, Cocks F H // J Amer Ceram Soc 1975 Vol 58, N 1/2 P 41
 24 Ikeda S, Sakurai O, Uematsu K et al // J Mat Sci 1985 Vol 20, N 12 P 4593
 25 Александров В И, Осико В В, Прохоров А М, Тамиридзе В М // Успехи химии 1978 Т 47, вып 3 С 385
 26 Harwig T, Schoonman J // J Solid State Chem 1978 Vol 23, N 1-2 P 205
 27 Ohachi T, Taniguchi I // J Cryst Growth 1977 Vol 40, N 1 P 109
 28 Ohachi T, Pamplin B R // J Cryst Growth 1977 Vol 42 P 592
 29 Okabe T, Nakagawa M // J Cryst Growth 1977 Vol 46, N 4 P 504

§ 4. Получение суперионных проводников в виде пленок

Интенсивное развитие микроэлектроники предъявляет все более высокие требования к методам синтеза тонкослойных структур. В настоящее время ставятся конкретные технологические задачи синтеза тонких слоев СИП, в которых в ряде случаев расположение различных атомов задается на уровне одного монослоя структурных единиц.

Для получения пленок СИП используются разнообразные методы, которые условно могут быть разделены на три основные группы [1]. К первой, по-видимому, самой многочисленной, относятся методы физического осаждения из паровой фазы, основанные на испарении или распылении материала источника, — термическое испарение или ионное распыление. Другая объединяет химические методы синтеза тонкопленочных образцов, такие, как химическое осаждение из паровой фазы, химическое осаждение из раствора, электрохимическое осаждение, метод трафаретной печати. Наконец, в последнюю группу входят методики, базирующиеся на механических принципах получения или нанесения пленок, — пропитка тонких слоев инертного материала, прокатка, механическое утоньшение кристаллов и т.п.

Ниже основное внимание будет уделено первым двум группам методов, как наиболее перспективным для технологии, обеспечивающим изготовление высококачественных тонкопленочных образцов. Подчеркнем, что окончательный выбор метода синтеза обусловлен всем комплексом требований, предъявляемых как к СИП, так и к функциональному блоку в целом.

4.1. Физические методы

4.1.1. Вакуумное испарение. Этот метод является наиболее распространенным и широко используемым для получения тонких слоев. Атомы, конденсируясь, образуют трехмерные зародыши, которые, срастаясь, формируют затем тонкую пленку. Структура и свойства пленок зависят прежде всего от кинетики процесса роста, в частности, структурный порядок в пленках (т.е. размер и ориентацию кристаллитов) во многом определяют тип и температура подложки, скорость осаждения испаряемого вещества, последующий отжиг пленки и т.п. [2]. Таким образом, в зависимости от условий получения пленки СИП имеют разные кристаллическую структуру, ориентацию, могут быть эпитаксиальными, аморфными или поликристаллическими и, следовательно, обладать различными свойствами.

Для определения толщины пленок используют различные методы, связанные с измерениями как механическими с помощью, например, профилографа, так и разнообразными оптическими [3].

Классическим представителем СИП является AgI. Тонкие слои AgI были получены вакуумным испарением на холодную подложку [4], однако на микрофотографиях этих пленок даже при достаточно больших толщинах в 12 мкм ясно видны сквозные, захватывающие всю толщину образца каналы-поры. Для получения беспористых образцов AgI в работе [5] исходный материал осаждался на под-

ложку, нагретую до температуры, превышающей температуру перехода AgI в высокопроводящую α -фазу. При последующем охлаждении подложки (до комнатной температуры) происходит фазовый переход сопровождающийся увеличением коэффициента объемного расширения материала на 5,4%, при этом имеющиеся в пленке поры "самозалечиваются". Однако для получения качественных слоев чистого серебра используются более сложные методы, о которых будет сказано ниже.

Как правило, многие соединения ТЭЛ имеют сложный химический состав, что зачастую затрудняет синтез пленок строго стехиометрического состава. Необходимость получения образцов "идеального" состава диктуется тем, что при нарушении стехиометрии характер проводимости материалов может радикально измениться и произойти, например, переход от чисто ионной проводимости в стехиометрических соединениях к преобладанию электронной составляющей в образцах нестехиометрического состава. Ясно, что изменение типа подвижных частиц (ионы или электроны) сказывается и на других важнейших физико-химических характеристиках соединений, таких, как диэлектрическая постоянная, коэффициенты диффузии, термоЭДС и др.

Известно, что испарение сложных соединений обычно сопровождается диссоциацией или ассоциацией составляющих компонентов либо обоими процессами одновременно. В том случае, когда летучести отдельных компонентов соединений значительно различаются, происходит термическое разложение. Тогда испарение соединений приводит к различию составов пара и конденсата от состава материала источника. Оно еще больше возрастает, когда атомы пара имеют разные коэффициенты конденсации.

Так, пленки серебропроводящего ТЭЛ $RbAg_4I_5$, полученные методом вакуумного термического испарения из заранее синтезированного материала, имели состав, отличный от состава исходного соединения [6]. При термическом испарении происходит разложение $RbAg_4I_5$ на исходные компоненты, скорость испарения которых различна. В результате на подложке формируется пленка сложного состава, состоящая из смеси разных соединений.

Для осуществления одностадийного режима получения тонкопленочных образцов $RbAg_4I_5$ было предложено [6, 7] использовать смесь исходных компонентов AgI и RbI в качестве испаряемого материала. Подобрать оптимальный состав исходной смеси AgI RbI удалось, применяя результаты дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализов пленок, созданных при различных соотношениях исходных компонентов. Оказалось, что для получения пленок стехиометрического состава содержание AgI в смеси должно составлять 85–88 мол % [7].

Фторидные проводники, которые активно изучаются в последние годы, также могут быть изготовлены в виде тонких слоев. Пленки одного из наиболее высокопроводящих соединений — $PbSnF_4$ — создавали термическим испарением в вакууме заранее синтезированного материала [8]. Для изготовления тонкопленочных образцов СИП на основе фторидных твердых растворов в системах $MF_x—BiF_3$ ($M = Rb, Ag, Pb, Ti$) применяли усложненную методику с использованием двух отдельных испарителей (рис. П 4 1). При использовании такого метода удается варьировать скорости испарения отдельных компонентов и в конечном итоге получать на подложке слой нужного состава [9].

Следует указать, что попытки изготовить методом прямого термического испарения целый ряд СИП оказались неудачными, поэтому было использовано так называемое дискретное испарение (рис. П 4 2). При осуществлении этого способа для порционной подачи испаряемого материала к испарителю применяется вибробункер. Температура испарителя выбирается такой, чтобы материал испытывал мгновенное "взрывное" испарение. Тогда уменьшается вероятность разложения испаряемого материала, что позволяет проводить напыление длительное время (30–50 мин) и изготавливать пленки толщиной до 10 мкм. Описанный метод применялся для получения тонкопленочных образцов систем $AgI—Ag_xXO_4$ ($X = W, V, As, P, Mo$), $AgI—Ag_4P_2O_7$ и $Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$ [10–12]. В результате осаждения слоев на нагретую выше 100°C подложку образовывались кристаллические пленки, имеющие достаточно большую шероховатость. Микрофотографии поверхности пленок $Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$ показывают наличие крупных зерен, достигающих размеров до 15 мкм [12] при толщине пленки 10 мкм, что делает возможным их использование только в планарном варианте изготовления функциональных элементов. В отличие от вышеперечисленных систем нанесение испаряемого материала на охлажденную ниже 10°C подложку приводит к образованию аморфных слоев, примерами могут служить стеклообразные образцы СИП систем $AgI—Ag_2MoO_4$ и $AgI—Ag_2O—B_2O_3$ [13]. Методом дискретного напыления удалось получить и кристаллические пленки кислородионного проводника CeO_2 [14].

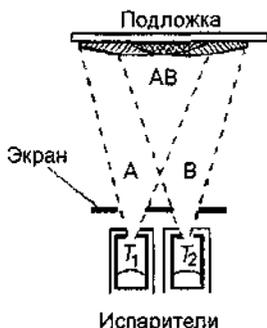


Рис II.41 Испарение из двух испарителей, обеспечивающее получение пленок с переменным составом

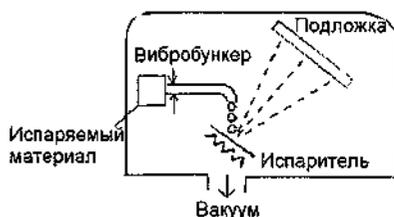


Рис II.42 Схема установки для вакуумного термического дискретного испарения

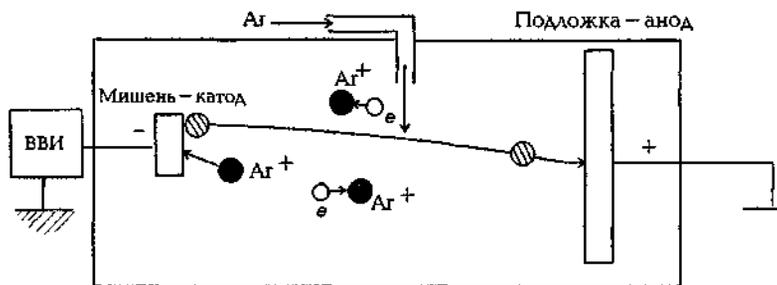
Для нанесения пленок из тугоплавких материалов вместо резистивного нагревателя для разогрева образца используется мощный электронный луч. Такой способ применяли для напыления слоев из LaF_3 [15], ErF_3 [16], тонких пленок на основе ZrO_2 [17, 18], LISICON [19].

В табл. I указаны характерные режимы получения пленок наиболее распространенных СИП [5, 6, 10, 11, 13, 20–32] с использованием методов термического испарения.

Таблица I Условия получения тонких пленок СИП (методы вакуумного испарения)

СИП	Метод испарения	Температура тигля, К	Температура подложки, К	Скорость осаждения, Å/с	Замечания	Литература
AgI	Терм	833–953	420	1–10		[5]
RbAg ₄ I ₅	"	773–793	300	170–250	Испарение из смеси AgI—RbI	[6]
RbAg ₄ I ₅	Дискр	830	300	—	То же	[20]
CsAg ₄ Br _{3-x} I _{2+x}	"	830	300	—	Испарение из смеси CsI—AgI—AgBr	[20]
AgI—Ag _x XO ₄ (X = W, V, As, P)	"	1800	420	30–50	Нестехиометрич. пленки	[10, 11]
AgI—Ag ₂ MoO ₄	"	1300	300	—	Аморфные пленки	[13]
AgI—Ag ₂ O—B ₂ O ₃	"	1100	320	—	То же	[13]
Cu ₄ RbCl ₃ I ₂	Терм	920	300	—	Отжиг	[21]
3Li ₂ O—B ₂ O ₃	"	—	300	30–80	Кристаллизуется при 490 К	[22]
Li ₂ O—B ₂ O ₃	Дискр	—	400	—	Аморфные пленки	[23]
Li ₂ O—B ₂ O ₃ —P ₂ O ₅	Терм	—	—	60	То же	[24]
Li ₂ O—P ₂ O ₅ —Nb ₂ O ₅	"	—	300	—	"	[25]
LiBO ₂ —LiF	"	—	500	60	Состав 0,44LiBO ₂ —0,56LiF	[26]
B ₂ S ₃ —Li ₂ S—LiI	"	780	—	140	Аморфные пленки	[27]
PbSnF ₄	"	661	300	150	γ-фаза	[8]
LiAlF ₄	"	1100	300	50	Аморфные пленки	[28]
SrF ₂	"	1370	300–800	0,1	Кристаллические пленки	[29]
CeF ₃	"	—	500	0,18	То же	[30]
LaF ₃	"	—	300–600	2–3	"	[31]
LaF ₃ —BaF ₂	Терм, несколько испарителей	—	300	0,01–0,1	"	[32]

4.1.2. Ионное распыление. Этот метод часто используется для получения пленок СИП, имеющих высокие температуры плавления или сложный химический состав. Суть его заключается в бомбардировке поверхности напыляемого материала высокоэнергетическими ионами инертных газов [1, 2], в результате чего происходит "выбивание" частиц вещества (рис II 4 3). Наиболее простой способ генерации высокоэнергетических ионов — создание обычного тлеющего разряда между двумя плоскими электродами при остаточном давлении распыляющего газа (как правило, инертного газа — аргона) порядка 1 Па и постоянном напряжении от 1 до 3 кВ между катодом и анодом. Материал, подвергаемый распылению, используется в качестве катода, а подложка устанавливается на аноде. Выбитые из катода частицы вещества конденсируются на подложке и образуют пленку. Распыленные частицы обладают высокой энергией, поэтому получаемые пленки имеют хорошую адгезию.



ВВИ — высоковольтный источник,

⊗ — испаряемый материал

Рис II 4 3 Схема установки для ионного распыления материала

К настоящему времени разработано множество разнообразных систем ионного (или катодного) распыления, отличающихся конфигурацией катода, способами возбуждения и переноса ионов и т.п., что позволяет изготавливать пленки различных материалов достаточно высокого качества, т.е. с малым содержанием захваченных ионов примеси и газа, однородных по составу и т.д.

Например, разработаны системы магнетронного распыления, в которых магнитное поле приложено перпендикулярно электрическому. Магнитное поле препятствует выходу электронов из прикатодной области, что повышает эффективность ионизации газа и предотвращает бомбардировку осаждаемой пленки электронами. В магнетронных системах удается реализовать токи высокой плотности (до 50 мА/см²) при относительно низких напряжениях (около 500–1000 В) и значительных скоростях осаждения пленок.

Кроме того, катодное распыление можно проводить при пониженном давлении газа. В этом случае дополнительная ионизация газа осуществляется при возбуждении безэлектродного разряда внешним высокочастотным (приблизительно 10 МГц) электромагнитным полем. Описанный способ играет важную роль при распылении диэлектрических материалов, в том числе СИП, являющихся электронными изоляторами. Необходимость использования дополнительного ВЧ-поля связана с образованием ионами газа положительного поверхностного заряда на катоде. Электроны плазмы, имеющие высокую подвижность (большую, чем у ионов), периодически нейтрализуют положительный заряд на поверхности диэлектрика, тем самым позволяя высокоэнергетическим ионам бомбардировать мишень. Для осуществления высокочастотного ионного распыления могут применяться системы для распыления в тлеющем разряде или магнетронного распыления.

Ионное распыление было использовано для осаждения пленок с различным типом носителя заряда — серебро-, натрий-, литий-, кислородпроводящие СИП. Так, пленки $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$, полученные

— для прямого термического испарения, имели плохо воспроизводимые характеристики, что связано с изменением состава электролита в лодочке в процессе испарения. В случае ионного распыления правильный выбор состава мишени и тщательный контроль за режимом гарантируют получение высококачественных пленок с составом, близким к стехиометрическому, с воспроизводимыми свойствами [10].

С помощью магнетронного высокочастотного катодного напыления были получены пленки тугоплавкого натрийпроводящего электролита $\text{Na-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [33], который является формульным аналогом хорошо известного $\text{Na-}\beta\text{-глинозема}$. В качестве мишени использовали смесь исходных компонентов $\text{Na}_2\text{O-4Ga}_2\text{O}_3\text{-NaGaO}_2$. Пленки толщиной около 2 мкм подвергали отжигу при 800–1200°C в течение нескольких часов, оптимальный режим — выдержка при 1100°C в течение 3 ч. Отметим, что пленки $\text{Na-}\beta\text{-глинозема}$ получить прямым ионным распылением не удастся, поэтому на монокристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с помощью высокочастотного распыления в кислородной плазме предварительно осаждался аморфный слой Al_2O_3 и проводилась тепловая обработка в атмосфере паров натрия [34].

Пленки литийпроводящих соединений из семейства LISICON получали [19, 35] ВЧ-ионным распылением, мишенью служил предварительно синтезированный материал. Пленки, как правило, были аморфными, поэтому их дополнительно отжигали и переводили в кристаллическое состояние, что повышало проводимость образцов. Параметры кристаллической решетки пленок состава $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$, изготовленных как ВЧ-распылением (ВЧ-пленки), так и вакуумным напылением с нагревом электронным лучом (ВН-пленки), приведены в табл. 2. Отметим, что состав полученных слоев толщиной около 0,5 мкм был однородным по площади, размер зерен варьировался от 0,1 до 2 мкм [35, 36].

Таблица 2 Параметры ромбической ячейки для $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ [19]

Материал	a, Å	b, Å	c, Å
Керамика	10,84	6,27	5,15
ВЧ-пленки	10,84	6,29	5,17
ВН-пленки	10,80	6,33	5,12

Таблица 3 Условия получения тонких пленок СИП (методы ионного распыления)

СИП	Газ, давление, Па	Температура подложки, К	Скорость осаждения, Å/ч	Толщина, пленки, мкм	Литература
$\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$	Ar, P = 0,8	420	15–20	$3 \cdot 10^4$	[11]
$\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	Ar/O ₂ = 3/1, P = 2,7	283	—	—	[13]
$\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$	Ar/O ₂ , P = 12	373	1000	$5 \cdot 10^3$	[35, 36]
$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-ZrO}_2$	Ar/O ₂ = 6/4, P = 3	400	5000	$2 \cdot 10^4$	[37]
$\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	Ar/O ₂ = 7/3, P = 2	473	2600	—	[40]
$0,8\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-}0,8\text{Li}_4\text{SO}_4$	Ar, P = 1	—	7000	$2 \cdot 10^4$	[41]
$\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$	Ar/O ₂ P = 1,9	450	9000	$2,6 \cdot 10^4$	[42]
LiNbO_3	Ar/N ₂ P = 0,2	300	—	50	[43]
$\text{Li}_{13}\text{PO}_3\text{N}_{0,22}$	Ar/N ₂ P = 2,6	—	1000	10^4	[44]
$\text{Na-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Ar/O ₂ = 6/4, P = 4	580	5000	$2 \cdot 10^4$	[33]
LaF_3	Ar, P = 0,7–10,7	300–450	240–9000	$5 \cdot 10^4$	[31, 45–47]
$\text{Er}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	Kr ₂ O ₂	—	—	$5 \cdot 10^2\text{-}1,7 \cdot 10^4$	[48]
$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	Ar/O ₂ = 9/1	580	—	$(3\text{-}12) \cdot 10^4$	[49]
Y_2O_3	Ar, P = 1–10	—	1200–1500	$5 \cdot 10^3$	[50]

Аморфные пленки литиевого проводника в системе $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ синтезировали с помощью магнетронного высокочастотного распыления в аргон-кислородной атмосфере [37], в качестве мишени использовали смесь $\text{Li}_2\text{O, SiO}_2, \text{ZrO}_2$, соотношение компонентов подбиралось экспериментально. Образцы толщиной 2 мкм показывали высокую стабильность в контакте с литием.

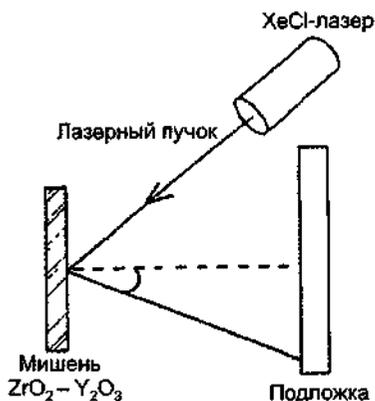


Рис П 4 4 Осаждение пленок $ZrO_2 - Y_2O_3$ методом лазерной абляции [38]

Для получения пленок стабилизированного оксида циркония был использован и новый метод лазерной абляции [38, 39]. Лазерный пучок фокусировался на вращающейся со скоростью 0,5 об/с мишени из $0,92ZrO_2 - 0,08Y_2O_3$ (рис П 4 4). Осаждение пленок происходило в атмосфере O_2 ($10^{-5} - 10^{-1}$ мм рт. ст.) на подложку из стекла или $SeO_2 - Sm_2O_3$, температура которой варьировалась от 300 до 850 К. Кристалличность и свойства пленок толщиной 0,5–2 мкм существенно зависели от условий отжига напыленных образцов [38].

В табл. 3 указаны характерные режимы получения пленок СИП [11, 13, 31, 33, 35–50] с использованием методов ионного распыления.

4.2. Химические методы

Направленный синтез тонких слоев ТЭЛ может быть осуществлен различными химическими методами, в которых образование слоя происходит при его осаждении из газовой или жидкой фазы в результате химической реакции, индуцируемой тепловой энергией, плазмой, изменением pH и т.д. [51, 52]. В последнем случае слой возникает в результате смешения концентрационного равновесия между реагентами в газовой или жидкой фазе и в растущем слое в сторону образования последнего.

4.2.1. Химическое осаждение из паровой фазы. Технология химического осаждения из паровой фазы (ХОПФ, или chemical vapor deposition — CVD) в последнее время бурно развивается. Метод ХОПФ широко используется в микроэлектронике и производстве интегральных схем, оптических композитов и защитных покрытий и т.п. [53]. Суть его состоит в испарении исходного летучего соединения при температуре $T_{исп}$, транспортировке его паров к нагретой до температуры $T_p > T_{исп}$ подложке и химическом разложении на ней с образованием твердой пленки и газообразных продуктов термолитического разложения. К достоинствам метода относятся равномерность и морфологическая однородность покрытия, возможность получения высоких адгезионных свойств, к недостаткам — загрязнение покрытия продуктами разложения, необходимость строгого контроля параметров процесса. Решающими факторами являются свойства (летучесть, устойчивость) исходных соединений, механизм, условия и продукты разложения, свойства подложки и способ транспортировки паров летучего соединения.

На рис П 4 5 схематически показаны основные стадии получения пленок при физическом и химическом осаждении. Стадии *а*, *б* и *в*, *г* означают поверхностную диффузию частиц и последующую адсорбцию, на стадиях *д* и *е* происходит химическая реакция и образуется конечный продукт. Таким образом, при химическом осаждении из паровой фазы подложка подвергается воздействию паров одного или нескольких соединений, которые являются компонентами осаждаемого вещества. В результате протекания химической реакции (либо на подложке, причем материал подложки также может быть участником реакции, либо вблизи подложки) на поверхности подложки осаждается продукт реакции в виде пленки.

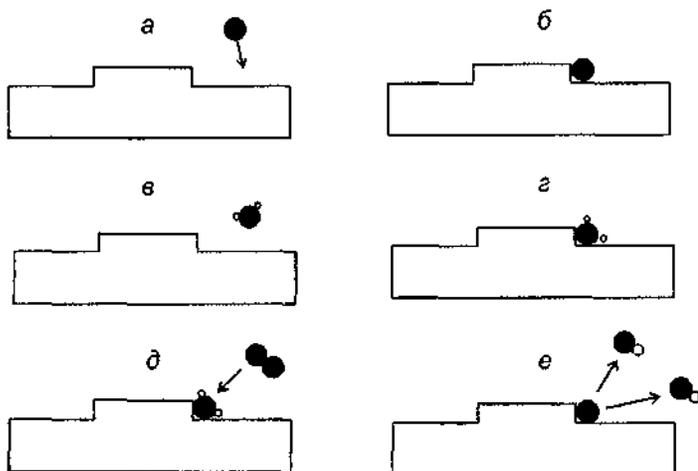


Рис II 4 5 Схема методов вакуумного осаждения (а, б) и химического осаждения из паровой фазы (в-е)

Пленка состава А получается осаждением молекулы прекурсора АХ с протеканием, например, реакции диспропорционирования



или реакции разложения



что иллюстрируется рис. II.4.6. Очевидно, что подбором необходимого материала подложки, температуры подложки, состава паров прекурсоров и т.п. можно синтезировать пленки разных соединений.

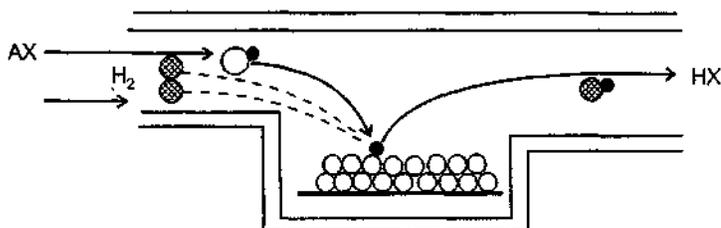


Рис II 4 6 Реактор для реализации метода химического осаждения из паровой фазы

Образование пленок AgI на поверхности металлического серебра происходит за счет химического взаимодействия серебра с парами иода (процесс иодирования). Технология синтеза слоев AgI заключалась либо в иодировании тонкой пленки серебра непосредственно в момент напыления (испарение Ag в иодной атмосфере) [54, 55], либо в иодировании тонкой пленки серебра, предварительно полученной вакуумным напылением [56, 57]. В зависимости от условий иодирования и материала

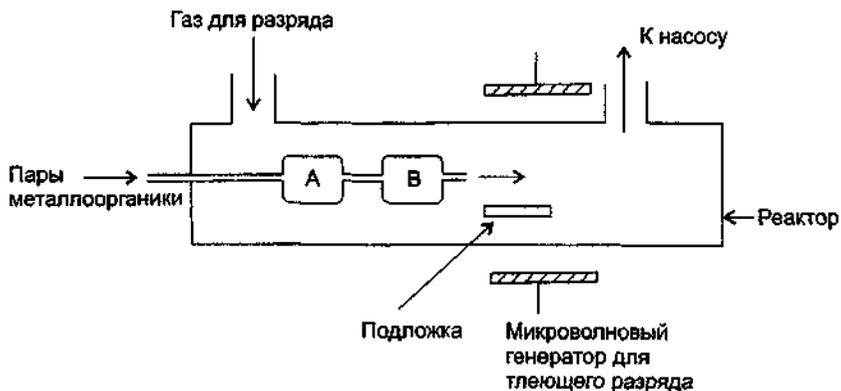


Рис II 4 7 Схема установки для осаждения пленок $ZrO_2 - Y_2O_3$ с использованием плазмы тлеющего разряда [64]
 А— $[(C_{11}H_{19}O_2)_3Y]$, В— $[(C_5H_7O_2)_4Zr]$

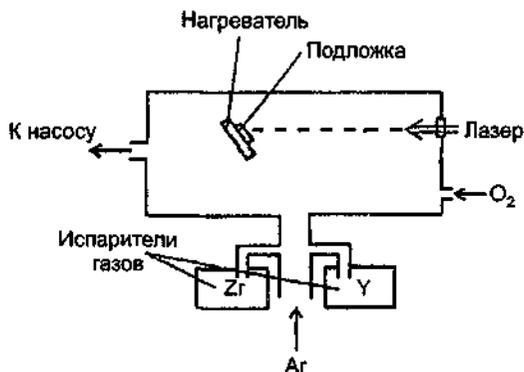
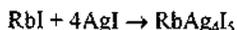


Рис II 4 8 Схема установки для осаждения пленок $ZrO_2 - Y_2O_3$ с использованием лазерного луча [65]

подложки образцы кристаллизовались либо в β -, либо в γ -модификации, либо состояли из смеси этих фаз. Аналогичный метод использовался для изготовления тонкопленочного Li_3N [58, 59]. Испарение или металлического лития, или нитрида лития проводилось в азотсодержащей среде, в результате чего на аморфной подложке образовывался тонкий слой Li_3N .

Ряд работ посвящен комбинированным методам получения пленок СИП [60–62]. Так, для изготовления беспористых слоев AgI серебряную подложку сначала иодировали, а затем на этот слой напыляли в вакууме AgI . Ультратонкая пленка иодированного серебра служила в качестве затравки для образования однородной и беспористой пленки AgI . В работе [62] указывалось на возможность получения тонкопленочного образца $RbAg_4I_5$ комбинированным методом. Для этого серебряную подложку подвергали иодированию, затем на слой AgI вакуумным испарением наносили слой иодистого рубидия (при этом соотношение компонентов $RbI : AgI$ составляло 1 : 4). После этих операций пластину выдерживали при 313 К в течение 1 ч для того, чтобы произошла реакция синтеза ТЭЛ:



Данные рентгеноструктурного анализа и изучение микрофотографий полученных образцов указывают на образование однородной по толщине пленки СИП RbAg_4I_5 . Очевидно, что описанный метод более сложный, чем метод прямого вакуумного осаждения, хотя в ряде случаев дает лучшие результаты.

Для получения толстых слоев стабилизированного оксида циркония использовали [63] ацетилацетонаты Zr и Y (и двух их производных). Осаждение плотных оксидных слоев $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ толщиной 1–5 мкм проводили в вакууме при разряжении 1–10 Па. Более сложная методика, активизирующая массоперенос вещества к подложке, включает использование плазмы тлеющего разряда [64]. На рис. II 4 7 показана схема установки пары металлоорганики, содержащие Zr и Y , с помощью потока кислорода вводились в реакционную зону, где создавался тлеющий разряд. Кварцевая подложка, нагретая до 670 К, размещалась в зоне плазмы тлеющего разряда, и осаждение происходило в течение 1 ч. Для локального дополнительного нагрева подложки можно использовать лазерный пучок, как это показано на рис. II 4 8 [65]. Пары реагентов доставлялись в реакционную камеру потоком аргона, куда также вводился кислород для образования требуемых оксидов. Луч ArF эксимерного импульсного лазера облучал реагирующие газы и осуществлял локальный разогрев подложки. Пленки $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ осаждали на предварительно нагретую до 973 К кварцевую подложку.

4.2.2. Электролитический метод нанесения пленок. Для получения СИП в виде пленок используется и хорошо известное в электрохимии явление электролиза. При прохождении электрического тока через растворы солей (кислот, оснований) на электродах могут протекать электрохимические реакции, сопровождающиеся образованием новых продуктов. Продукты реакции могут выделяться на электродах в виде твердого осадка, такой процесс называется электролитическим осаждением (электроосаждением).

Пленки AgI получали [66] электрохимическим окислением серебра (служившего анодом) в иодо-содержащих электролитах, пропуская через раствор ток до $2,5 \text{ мА/см}^2$. Возможно использование электролитов трех типов: А — водный раствор KI , В — водный раствор HI и С — органический раствор, содержащий I_2 . В зависимости от состава раствора и конкретных условий осаждения пленки AgI имели различную структуру при использовании растворов KI или HI на поверхности серебра образуется пленка $\beta\text{-AgI}$, а при применении органических растворителей, содержащих иод, — пленка $\gamma\text{-AgI}$ с ярко выраженной ориентацией. Слои, полученные этим методом, имели значительную шероховатость, что в ряде случаев затрудняло их использование.

Метод электроосаждения был успешно использован для приготовления тонкопленочных СИП систем $\text{AgI—Ag}_x\text{XO}_4$ ($\text{X} = \text{W, P, Cr, Mo}$) [66–70] и MAg_4I_5 ($\text{M} = \text{K, NH}_4$) [71–74], $\text{Cu}^+\text{-ТЭЛ}$ [75], которые достаточно сложно получать с помощью вакуумной технологии. Характеристики электроосажденных пленок зависели от ряда параметров. Определяющими являлись температура, при которой проводится электролиз, плотность тока и наличие примесей. Их влияние в значительной степени сказывается на скорости роста пленки на аноде, а также на качестве пленки. При правильно подобранном режиме электроосаждения покрытия получались беспористые, однородные, стехиометрического состава и имели проводимость, сравнимую с проводимостью объемных образцов.

В табл. 4 указаны характерные режимы получения пленок СИП с помощью методов электролитического осаждения.

Таблица 4 Условия получения тонких пленок СИП (электролитическое осаждение)

СИП	Температура электролиза, К	Плотность тока, мА/см^2	Толщина пленки, мкм	Литература
Ag_5IWO_4	330	2	20	[68, 69]
$\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$	320	2	70	[67]
$\text{Ag}_6\text{I}_4\text{CrO}_4$	330	2	—	[68]
$\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$	310	10	50–100	[72]
$\text{Ag}_6\text{I}_4\text{MoO}_4$	305	2	70	[70]
KAg_4I_5	318	1	25–120	[71]
CuCl—CuBr—CuI	300	5	50	[75]

4.2.3. Метод ионного наслаивания. Одним из наиболее перспективных и актуальных методов получения тонких слоев материалов является направленный синтез нанослоев ТЭЛ. Как известно, к числу методов синтеза подобных слоев относится метод ионного наслаивания [76], среди достоинств которого следует подчеркнуть возможность получения нанослоев на поверхности как дисперсных веществ, так и объектов произвольной, сколь угодно сложной формы, а также проведение синтеза в мягких условиях "soft chemistry" при сравнительно простом аппаратном исполнении.

Послойный синтез из растворов на поверхности подложки был впервые предложен Айлером [77], синтезировавшим слой оксида кремния, используя в качестве исходных структурных единиц наносимого слоя заряженные частицы коллоидного кремнезема. При обработке поверхности подложки, несущей заряд, противоположный заряду коллоидных частиц кремнезема, происходило его осаждение. Затем обработкой подложки с нанесенным слоем раствором соли добивались изменения заряда нанесенных частиц и последующего осаждения второго слоя. Обратимость реакций ионного обмена, протекающих на поверхности, затрудняет использование идеи этого подхода для осуществления синтеза слоев с максимальной точностью регулирования их толщины, когда в качестве основных "строительных элементов" структуры необходимо брать катионы и анионы.

Однако в работах [78, 79] показано, что PO_4^{3-} -замещенный силикагель является эффективным сорбентом ионов Hf^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} . Установлена также возможность использования Ca^{2+} -замещенного силикагеля как анионообменника по отношению к PO_4^{3-} [80]. В работе [81] наблюдалось повышение адсорбции ионов PO_4^{3-} на Zn^{2+} -замещенном силикагеле по сравнению с H^+ -замещенным. При этом предполагалось, что на поверхности при взаимодействии с раствором образуется один слой фосфата металла. Приведенные выше результаты могут быть объяснены с помощью правила Фаянса: ион адсорбируется на поверхности эффективнее, если образует с противоположно заряженным ионом, входящим в структуру подложки, труднорастворимое или слабодиссоциирующее соединение [82].

Следовательно, для получения тонкослойных структур существует возможность применять принципы химической сборки твердых веществ, которые были реализованы в методе молекулярного наслаивания, основанном на необратимой адсорбции на поверхности легкогидролизующихся молекул хлоридов металлов [83–87]. Другими словами, при синтезе тонких слоев можно использовать не молекулы, а ионы и тем самым выполнять ионное наслаивание.

В основе метода ионного наслаивания лежит проведение на поверхности подложки в растворах актов необратимой последовательной сорбции анионов и катионов, образующих при взаимодействии труднорастворимые соединения. При этом толщина слоя задается числом циклов ионного наслаивания, включающих промежуточную отмывку от избытка реагентов.

Подложка в данном случае выступает попеременно в качестве катионо- и анионообменника, а это означает, что могут быть широко использованы представления об ионном обмене. В настоящее время практически для всех типов ионообменников определены условия наиболее полного обмена ионов и емкость по каждому из них, получены термодинамические и кинетические соотношения, составлены ряды обменивающихся ионов, во многих случаях исследованы механизмы реакций [88–94].

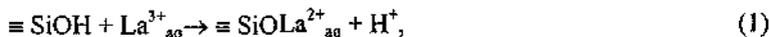
Методом ионного наслаивания выполнен синтез широкого круга неорганических соединений, включая оксиды [95–98], пероксиды [99, 100], сульфиды [101–106], теллуриды [107], хроматы [108], фосфаты [109].

Впервые в работе [110] изучена возможность получения методом ионного наслаивания нанослоев фторидов металлов и установлены условия синтеза ТЭЛ фторида лантана. В качестве реагентов были использованы водные растворы хлорида и нитрата лантана, фтороводородной кислоты, а также водные и водно-спиртовые растворы фторидов натрия и аммония. В роли подложки применялся монокристаллический кремний марки КЭФ-7,5 ориентации $\langle 111 \rangle$. Для подготовки к синтезу подложку промывали в ацетоне, протравливали в плавиковой кислоте и кипятили в водном растворе соли лантана в течение 5 мин с последующей отмывкой водой. Затем ее погружали в раствор соли лантана и промывную жидкость (воду), причем продолжительность обработки раствором и отмывки составляла 0,5–5 мин. Далее образец помещался на 10 мин в проточный реактор, через который пропусклся газообразный HF , источником которого служил концентрированный раствор плавиковой кислоты, продуваемый со скоростью $0,2\text{--}0,3 \text{ дм}^3 \text{ мин}^{-1}$ воздухом, прошедшим через концентрированный раствор H_2SO_4 и твердый NaOH . Данная последовательность обработок, приводящая к возникновению на по-

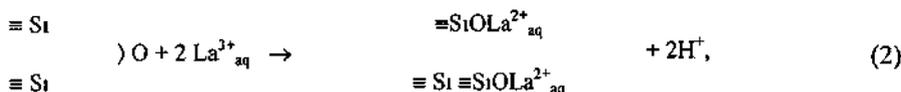
верхности кремниевой подложки одного слоя фторида лантана, составляла один цикл ионного наслаивания

Для определения оптимальных условий синтеза LaF_3 изменялись концентрация солей металла, pH растворов, продолжительность обработки образца в жидкой и газовой фазах и число циклов ионного наслаивания. Для контроля толщины получаемых слоев LaF_3 использовался метод эллипсометрии

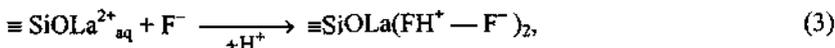
Строение слоя LaF_3 было изучено методом электронографии, с помощью которого было установлено, что синтезированный слой имеет поликристаллическую гексагональную структуру LaF_3 с параметрами $a = 7,16 \text{ \AA}$ и $c = 7,32 \text{ \AA}$. Для объяснения этих результатов была предложена следующая схема реакции. На первой стадии происходит хемосорбция ионов La^{3+} на поверхности кремния



которая, возможно, протекает также с разрывом Si—O—Si на поверхности оксида



В результате поверхность подложки становится заряженной положительно. Далее после отмытки и обработки фторидом происходит взаимодействие ионов F^- с катионными центрами поверхности с образованием гидрофторидного комплекса



вследствие чего поверхность приобретает отрицательный заряд, а следовательно, и способность участвовать в дальнейшей реакции с ионом La^{3+}

После многократного проведения реакций ионного наслаивания на поверхности, как следует из результатов работы [111], образуется слой состава $\text{LaF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а при обработке его при температуре $200\text{--}300^\circ\text{C}$ в потоке сухого HF — слой LaF_3

Данным способом были синтезированы также и нанослои других фторидов металлов II–V групп, например ScF_3 , и на их основе мультислой, подобные сверхрешеткам $n\text{ScF}_3\text{—}m\text{LaF}_3$ (где n и m — число циклов ионного наслаивания) с числом и порядком расположения каждого из фторидов, заданных числом циклов ионного наслаивания (рис. II.4.9) [111].

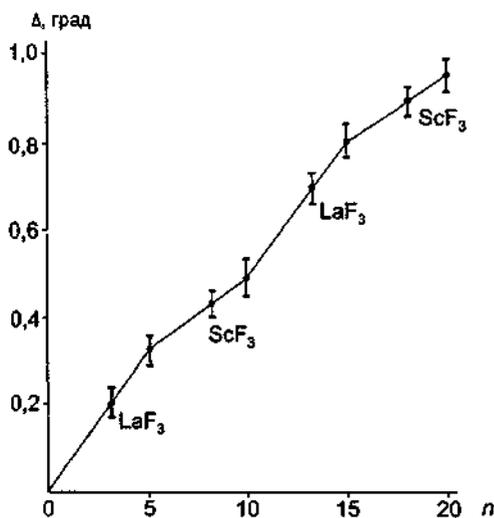
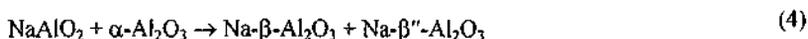


Рис II 4 9 Изменение эллипсометрического параметра Δ для мультислоев $n\text{LaF}_3\text{—}m\text{ScF}_3$ на поверхности Si, синтезированных с использованием в качестве реагентов растворов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ ($C = 10^{-3} \text{ M}$) и газообразного HF в зависимости от числа циклов ионного наслаивания n

Метод ионного наплавления может быть успешно применен для синтеза и других ТЭЛ с заданным носителем заряда

4.2.4. Твердофазные методы получения пленок. Рассмотрим еще один оригинальный способ образования пленок оксидных фаз на оксидных подложках в результате протекания твердофазных реакций. Подобная методика может быть реализована в двух вариантах с помощью поверхностных твердофазных реакций и посредством твердофазного растекания оксидов

В основе первого варианта лежит твердофазная реакция между оксидной подложкой и другим простым или сложным оксидом, обладающим большой реакционной или диффузионной активностью. Примером реализации подобного подхода является синтез пленок полиалюминатов [112, 113]. Пленки Na-, K- и Cs-β-глиноземов были получены в результате твердофазных реакций порошков NaAlO_2 с моно- или поликристаллическими подложками из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ или монокристаллическими подложками из MgAl_2O_4 и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Например, образование слоев, состоящих из когерентно сросшихся фаз Na-β- и Na-β''- Al_2O_3 , толщиной 40–120 мкм происходило в результате отжига при высоких температурах (1000–1500°C) на подложках из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в среде порошка NaAlO_2 [112, 113]. Рост фаз происходил на поверхности как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и NaAlO_2 в соответствии с реакцией



Это уравнение может быть записано в виде



где фаза $\text{NaAl}_7\text{O}_{11}$ принадлежит двухфазной области сосуществования Na-β- и Na-β''- Al_2O_3 фаз в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Кинетика роста указанных слоев (4) на монокристаллических подложках в температурном диапазоне 1200–1500°C лимитируется диффузией, и константа скорости реакции описывается уравнением [112]

$$K = (1,5 \pm 0,7) 10^4 \exp\{-(470 \pm 70)/RT\}$$

Пленки K⁺-β-, β''- Al_2O_3 и Cs⁺-β-, β''- Al_2O_3 были получены аналогичным отжигом при температуре 1350–1450°C в течение от 1 до 25 ч для K⁺-β-, β''- Al_2O_3 и отжигом при 1200–1400°C в течение 5 ч для Cs⁺-β-, β''- Al_2O_3 [113]. Максимальная толщина пленок составила 60 и 40 мкм для K⁺- и Cs⁺-содержащих глиноземов соответственно. Пленки Cs⁺-β-, β''-глиноземов вследствие высокой гигроскопичности разрушались после выдержки на воздухе через 10–15 мин.

Второй подход, предложенный Нейманом [114, 115], менее известен. В его основе лежит снижение общей энергии системы при самопроизвольном распространении фазы с меньшей поверхностной энергией по поверхности подложки с большей поверхностной энергией. Такие процессы включают два этапа: распространение диффузанта — вещества А по поверхности подложки — вещества В, распространение и кристаллизацию вещества А на поверхности первичной пленки, полученной на первом этапе.

Движущей силой на обоих этапах является уменьшение свободной поверхностной энергии системы (ΔG_s)

$$\Delta G_s = \Delta G_s^I + \Delta G_s^{II},$$

где ΔG_s^I , ΔG_s^{II} — изменение свободной энергии на соответствующей стадии. Термодинамика первого этапа характеризуется соотношением $\Delta G_s^I = \alpha_{A/B} + \alpha_A + \alpha_B < 0$ при выполнении условия $\alpha_{A/B} < |\alpha_A, \alpha_B|$ где α_A , α_B и $\alpha_{A/B}$ — соответствующие величины поверхностной энергии.

Методом твердофазного растекания оксидов были получены пленки In_2O_3 на поверхности монокристалла Al_2O_3 [114]. Свойства пленок толщиной до 100 мкм кристаллизующихся при температурах 1200–1500 °C, отличаются от свойств исходного поликристаллического материала.

Эта методика была использована и для изготовления плотного пленочного электрода из In_2O_3 на монокристаллическом твердом электролите ZrO_2 (10 мол % Y_2O_3). Свойства электродов изучены в [116] где показана более высокая проводимость пленок на основе In_2O_3 по сравнению с обычным оксидом, а также обнаружен ряд необычных электрохимических свойств.

4.3. Толсто пленочная технология

4.3.1. Метод трафаретной печати. Большой интерес представляет описанный в [117] низкотемпературный процесс получения толстых прозрачных пленок Na-β-глинозема ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$) — СИП с натривой проводимостью. Снижения температуры синтеза при получении этих пленок удалось добиться при применении метода гидролизногельного осаждения на основе использования алкоксидов. Такая технология широко применяется для получения жаростойких покрытий, моно- и поликристаллических диэлектрических и защитных пленок для устройств электроники, оптики, оптоэлектроники, пьезоэлектроники и т.д. [118]. В основе метода лежит синтез СИП с помощью золь-гельного превращения, в результате которого получают мелкодисперсные порошки (диаметр частиц $d < 0,1$ мкм) очень чистых оксидов, что во многом определяет качество конечного продукта — пленки ТЭЛ. Как пример на рис. II 4 10 показана блок-схема описанного выше процесса синтеза СИП в системах типа NASICON [119]. Для приготовления непосредственно пленки СИП из синтезированного мелкодисперсного порошка используется метод трафаретной печати, позволяющий получать образцы толщиной 50 мкм [120]. Технология метода заключается в нанесении пасты через трафарет на подложку. В состав пасты входят: 1) основной компонент в виде тонкоизмельченного порошка СИП, 2) связующее вещество, которое препятствует образованию порошковых агломератов, 3) органический растворитель, обеспечивающий необходимые реологические свойства пасты (вязкость, поверхностное натяжение и т.д.), 4) смачивающая добавка. После нанесения пасты подложка подвергается первоначальной сушке, затем высокотемпературной обработке, после которой компоненты пасты прочно соединяются с подложкой (рис. II 4 11). Следует отметить, что во избежание появления механических напряжений, трещин, отслаивания и необратимых изменений свойств пленки значения коэффициентов теплового расширения полностью отожженной пасты и материала подложки должны быть максимально близки.

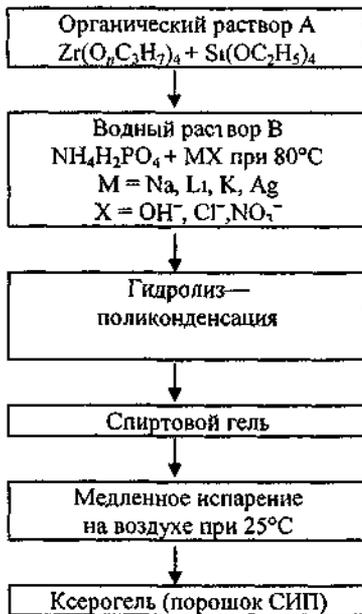


Рис II 4 10 Получение мелкодисперсного порошка СИП типа NASICON золь-гель методом

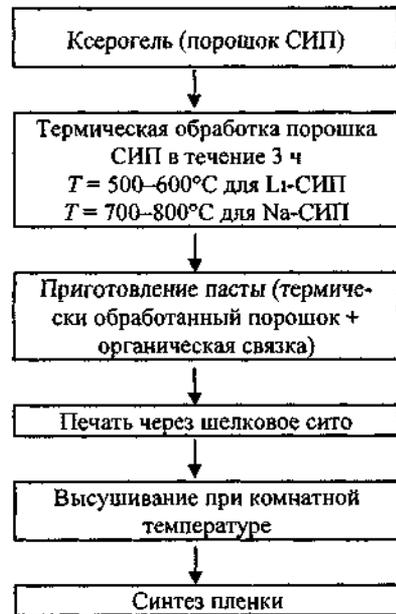


Рис II 4 11 Метод трафаретной печати для получения пленок СИП типа NASICON

Методом трафаретной печати получены толстые пленки различных СИП $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, $\text{Na}_3\text{Zr}_{1,55}\text{Si}_{2,3}\text{P}_{0,7}\text{O}_{11}$, $\text{Li}_{10,8}\text{Zr}_{1,8}\text{Ta}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ [119], LiAlSiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ [121], $\text{ZrO}_2-x\text{Y}_2\text{O}_3$ [122, 123], $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [124]. Условия получения пленок СИП методом трафаретной печати приведены в табл. 5.

Таблица 5 Условия получения тонких пленок СИП
(метод графаретной печати)

СИП	Температура синтеза, К	Длительность отжига, ч	Литература
LiAlSiO ₄	1423	3	[121]
LiAlSi ₂ O ₆	1320	3	[121]
ZrO ₂	1420	5	[122]
Na ₇ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂	1320	3	[119]
Na _{3,3} Zr _{1,55} Si _{2,3} P _{0,7} O ₁₁	1320	3	[119]
Li _{10,8} Zr _{1,8} Ta _{0,2} (PO ₄) ₃ Sb ₂ O ₅ ·2H ₂ O	1220 300	3 -	[119] [124]

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Майселл Л., Глэнз Р. Технология тонких пленок / Пер с англ. М., 1977 Т. 1
- 2 Чопра К.Л. Электрические явления в тонких пленках / Пер с англ. М., 1972
- 3 Piegari A., Masetti E // Thin Solid Films 1985 Vol 124, N 3/4 P 249
- 4 Younes P., Masters J.I // J Electrochem Soc 1969 Vol 116 P 880
- 5 Mrgudish J.N., Louzos D.V // Primary battery / Eds G.W. Heise, N.C. Cahoon New York, London, 1971 Vol 1 P 377
- 6 Иванов-Шуц А.К., Дьяков В.А., Боровков В.С., Пушков Б.И // Электрохимия 1976 Т. 12, № 4 С. 612
- 7 Боровков В.С., Иванов-Шуц А.К., Цветнова Л.А // Электрохимия 1975 Т. 11, № 4 С. 664
- 8 Мурын И.В., Иванов-Шуц А.К., Цветнова Л.А и др // Вестн Ленингр ун-та 1982 № 10 С. 118
- 9 Патент № 77 28113, Н 01 М 4/18 (Франция) / Y Danto, J.D. Pistre, P. Smutek e a. Conducteurs anioniques fluores en couche minces, leur fabrication et leurs applications electrochimiques. Предст. 16.09.1977, опубл. 13.04.1979
- 10 Arora M.R., Childs J // J Electrochem Soc 1976 Vol 123, N 2 P 222
- 11 Arora M.R. // Thin Solid Films 1980 Vol 71, N 2 P 255
- 12 Абдуллаев А.Г., Алиев Х.А., Карнаухов А.М. Физические свойства и фазовый состав тонких пленок твердого электролита Si₄RbCl_{3+x}I_{2-x} и халькогенидов меди. Препринт Ин-та физики АН АзССР № 171 Баку, 1986
- 13 Minami T., Kaneko H // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 1 P 57
- 14 Ramirez-Duverger A., Ruiz-Salvador A.R., Fernandez-Sanchez M.P. e a // Solid State Ionics 1997 Vol 96, N 1/2 P 89
- 15 Mahalingham T., Radhakrishnan M., Balasubramanian C // Thin Solid Films 1981 Vol 78, N 3 P 245
- 16 Ramaniyam R., Radhakrishnan M., Balasubramanian C // J Mat Sci 1984 Vol 19, N 2 P 2401
- 17 Onaji P.B., Cochran J.K // Mat Chem Phys 1985 Vol 13, N 2 P 105
- 18 Ходос М.Я., Черкащенко В.М., Кривошеев Н.В., Галахов В.Р // Изв. АН СССР Неорг материалы 1985 Т. 21, № 2 С. 2059
- 19 Ohtsuka H., Yamaji A // Proc 15th Intertelecom Energy Conf Tokyo, 1983 P 353
- 20 Деспотули А.Л., Лучикова Н.В., Миненкова Н.А., Носенко С.В // Электрохимия 1980 Т. 26, № 11 P 1524
- 21 Kuwabara K., Yoshizaki H., Sugiyama K // J Appl Electrochem 1984 Vol 14, N 3 P 373
- 22 Ito Y., Miyauchi K., Oi T // J Non-Cryst Solids 1983 Vol 57, N 3 P 389
- 23 Dzwonkowski P., Julien C., Balkanski M // Appl Surface Sci 1988 Vol 33/34 P 838
- 24 Jourdaine L., Souquet J.L., Delord V., Ribes M // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt II P 1490
- 25 Chowdari B.V.R., Radhakrishnan K // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt II P 680
- 26 Can N., Truong V.-V // J Appl Phys 1995 Vol 78, N 9 P 5675
- 27 Kbaia M., Makuta M., Levasseur A., Hagenmuller P // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 2 P 163
- 28 Oi T., Miyauchi K // Mat Res Bull 1981 Vol 16, N 10 P 1281
- 29 Barriere A.S., Chaouki A., Gevers G. e a // Thin Solid Films 1988 Vol 158, N 1 P 81
- 30 Pellicori S.F. // Thin Solid Films 1984 Vol 113, N 4 P 287
- 31 Labidi F., Morcos J., Salardene J // Solid State Ionics 1989 Vol 34, N 1/2 P 1
- 32 Targore J.D., Murphy A.R // Thin Solid Films 1990 Vol 191, N 1 P 47
- 33 Miyauchi K., Kudo T., Suganuma T // Appl Phys Lett 1980 Vol 37, N 9 P 799
- 34 Schnell J.-Ph., Velasco G., Colomban Ph // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 291
- 35 Ohtsuka H., Yamaji A // Solid State Ionics 1983 Vol 8, N 1 P 43
- 36 Kanehori K., Matsumoto K., Miyauchi K., Kudo T // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 1445

- 37 *Miyauchi K, Matsumoto K, Kanehori K, Kudo T* // *Ibid* P 1479
- 38 *Kokai F, Amano K, Ochiai Y, Umemura F* // *J Appl Phys* 1992 Vol 72, N 2 P 699
- 39 *Laser Ablation* / Ed J C Miller Berlin, 1994
- 40 *Ohtsuka H, Yamaki J* // *J Appl Phys Japan* 1989 Vol 28, N 11 P 2264
- 41 *Meunier G, Dormoy R, Levasseur A* // *Mat Sci Eng* 1989 Vol B3, N 1/2 P 19
- 42 *Chowdari B V R, Radhakrishnan K* // *Solid State Ionics* 1991 Vol 44, N 3/4 P 325
- 43 *Nguyen L Q, Truong V-V* // *J Appl Phys* 1996 Vol 80, N 5 P 2914
- 44 *Bates J B, Gruzalski G R, Dudney N J* e a // *Solid State Ionics* 1994 Vol 70/71, pt I P 619
- 45 *Miura N, Hisamoto J, Yamazoe N, Kuwata S* // *Appl Surf Sci* 1988 Vol 33/34 P 1253
- 46 *Miura N, Hisamoto J, Yamazoe N* e a // *Sensors and Actuators* 1989 Vol 16, N 4 P 301
- 47 *Kafsube T, Hara M, Serizawa I* e a // *J Appl Phys Japan* 1990 Vol 29, N 8 P L1392
- 48 *Croset M, Schnell J P, Velasco G* // *J Appl Phys* 1974 Vol 48, N 2 P 775
- 49 *Nakagawa N, Kuroda C, Ishida M* // *Denki Kagaku* 1989 Vol 57, N 3 P 215
- 50 *Onisawa K, Fuyama M, Tamura K* e a // *J Appl Phys* 1990 Vol 68, N 2 P 719
- 51 *Суйковская Н В* Химические методы получения тонких пленок Л., 1971
- 52 *Крылова Г Н* Интерференционные покрытия Л., 1973
- 53 *Spear K E, Carlsson J-O* // *The Electrochemical Society Interface* 1993 Vol 2, N 2 P 39
- 54 *Cochrane G* // *J Cryst Growth* 1970 Vol 7, N 1 P 109
- 55 *Cochrane G, Fletcher N H* // *J Phys Chem Soc* 1971 Vol 32 P 2557
- 56 *Berry C R* // *Acta Cryst* 1949 Vol 2, N 6 P 393
- 57 *Peveerelli K J, von Leeuwen H P* // *J Electroanal Chem* 1979 Vol 99, N 2 P 157
- 58 *Patent N 56-14408 (Japan)*, 1979
- 59 *Miyamura M, Tomura S, Inai A, Inomata S* // *Solid State Ionics* 1981 Vol 3/4, pt I P 149
- 60 *Takahashi T, Yamamoto O, Ikeda S* // *Denki Kagaku* 1969 Vol 37, N 11 P 796
- 61 *Yamamoto O, Takahashi T* // *Denki Kagaku* 1966 Vol 34, N 10 P 833
- 62 *Patent N 3 554 795 (USA)*, 1971
- 63 *Бехли А Е, Касаткин А В* // *Журн неорг химии* 1995 Т 40, № 4 С 563
- 64 *Uyama H, Oka N, Ota I, Matsumoto O* // *Denki Kagaku* 1990 Vol 58, N 6 P 564
- 65 *Naito H, Arashi H* // *Solid State Ionics* 1994 Vol 67, N 2 P 197
- 66 *Takahashi T, Kuwamura K, Yamamoto O* // *Denki Kagaku* 1970 Vol 38, N 4 P 267
- 67 *Chandra S, Agrawal R C, Pandey R K* // *Phys Stat Sol (a)* 1980 Vol 57, N 1 P 299
- 68 *Suthanthiraraj S A, Radhakrishna S* // *Solid State Ionics* 1986 Vol 20, N 1 P 45
- 69 *Suthanthiraraj S A, Chowdari B V R* // *Thin Solid Films* 1983 Vol 101, N 2 P 131
- 70 *Suthanthiraraj S A, Radhakrishna S* // *Cryst Latt Defects and Amorph Mat* 1985 Vol 11, N 1 P 185
- 71 *Chandra S, Mohadey V K* // *Phys Stat Sol (a)* 1979 Vol 53, N 1 P 63
- 72 *Chandra S, Charma J N, Mohadey V K, Agrawal R C* // *Appl Phys* 1980 Vol 13, N 3 P 495
- 73 *Agrawal R C, Singh N, Chandra S* // *Solid State Ionics* 1983 Vol 9/10, pt II P 1455
- 74 *Sundara Raj A, Sundaram V, Kuppusamy J* // *J Bull Electrochem* 1988 Vol 4, N 6 P 547
- 75 *Dissanayake M A K L, Karunatum J* // *J Power Sources* 1988 Vol 24, N 3 P 349
- 76 *Толстой В П* // *Успехи химии* 1993 Т 62 С 3
- 77 *Айлер Р* Химия кремнезема / Пер с англ М., 1982
- 78 *Kautsky H, Wesslay H* // *Z Naturforsch* 1954 Bd 9B S 569
- 79 *Айлер Р* Химия поверхности кремнезема / Пер с англ М., 1982
- 80 *Смирнова М Ф, Душина А П, Алесковский В Б* // *Ионный обмен и иониты* / Под ред Г В Самсонова, Н И Никитина Л., 1970 С 130
- 81 *Bollond A M D, Posner A M, Qvirk J* // *Austral J Soil Res* 1977 Vol 15 P 279
- 82 *Fajans K* // *Radio Elements and Isotopes* 1939 Vol 4 P 34
- 83 *Алесковский В Б* // *Журн прикл химии* 1974 Т 47 С 2145
- 84 *Алесковский В Б* // *Вестн АН СССР* 1975 Т 6 С 48
- 85 *Мальгин А А, Кольцов С И, Алесковский В Б* // *Журн общ химии* 1979 Т 49 С 1936
- 86 *Кольцов С И, Дрозд В Е, Алесковский В Б* // *Докл АН СССР* 1976 Т 229 С 1145
- 87 *Смирнов В М, Кольцов С И, Алесковский В Б* // *Изв вузов Химия и хим технология* 1974 Т 17 С 1759
- 88 *Амфлет И Б* Неорганические иониты / Пер с англ М., 1966
- 89 *Егоров Ю В* Статистика сорбции микроэлементов оксигидратами М., 1975
- 90 *Саядзаде К М, Копылова-Валова В Д* Комплексные иониты Л., 1980
- 91 *Кокотов Ю А, Золотарев П П, Елькин Г Э* Теоретические основы ионного обмена Л., 1986
- 92 *Создатов В С, Бычкова В А* Ионнообменные равновесия в многокомпонентных системах М., 1988
- 93 *Белинская Ф А* // *Ионометрия и ионный обмен* Вып 6 / Под ред Ф А Белинской Л., 1988 С 76
- 94 *Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии* / Под ред Б Н Ласкорина М., 1977

- 95 Патент № 1386600 (СССР) Приор 06 01 1986 г / В П Толстой, Л П Богданова, Г В Митюкова Способ синтеза двуокиси марганца // Бюл ГК СССР по делам изобретений и открытий 1988 № 3 С 114
- 96 Tolstoy V P, Tolstobrov E V // Workbook ALE-4 Linz, Austria, 29-31 07 1996 P РОХ 4
- 97 Толстой В П // Журн неорг химии 1993 Т 38 С 1146
- 98 Толстой В П // Журн неорг химии 1995 Т 40 С 220
- 99 Толстой В П, Молотилкина Е В // Изв РАН Неорг материалы 1994 Т 30 № 2 С 220
- 100 Толстой В П, Молотилкина Е В // Журн неорг химии 1994 Т 39, № 3 С 388
- 101 Ротрелл Б, Гудничек И, Комарек А Поверхностная обработка пластмасс / Пер с чешск Я, 1972
- 102 Nikolau V F // Appl Surf Sci 1985 Vol 22/23 P 1061
- 103 Nikolau V F, Menard J C // J Cryst Growth 1988 Vol 42B P 128
- 104 Nikolau V F, Dupuy M, Brunel M // J Electrochem Soc 1990 Vol 137, N 9 P 2915
- 105 Nikolau V F, Menard J C // J Colloid and Interface Sci 1992 Vol 148, N 2 P 551
- 106 Ключковская В В, Мурадов В Н, Маслов М Б, Семилетов С А // Кристаллография 1989 Т 34, № 1 С 182
- 107 Gregory W W, Suggs D W, Stickney J L // J Electrochem Soc 1991 Vol 138 P 1279
- 108 Богданова Л П, Толстой В П // Защита металлов 1991 Т 3 С 485
- 109 А с 1475980 (СССР) / В П Толстой, Л П Богданова Способ фосфотирования поверхности стали // Бюл ГК СССР по делам изобретений и открытий 1990 Т 4 С 708
- 110 Жучков Б С, Толстой В П, Мурин И В, Кириллов С Н // Журн прикл химии 1995 Т 68, вып 5 С 837
- 111 Zhuchkov B S, Tolstoy V P, Murin I V // Solid State Ionics 1997 Vol 75, N 10 P 2644
- 112 Нейман А Я, Тизиева И Э, Литвинов Л А, Пиццик В В // Журн неорг химии 1986 Т 31 P 863
- 113 Neiman A, Gorodetskaaya I // Solid State Ionics 1998 Vol 106, N 2 P 309
- 114 Нейман А Я, Шиятова М В, Карнов С Е, Костиков Ю П // Поверхность 1996 № 11 С 20
- 115 Нейман А Я, Коньничева Е Ю // Электрохимия 1998 Т 34, № 3 С 272
- 116 Кузин Б Л, Бронин Д И, Нейман А Я // Электрохимия 1997 Т 33 С 564
- 117 Yoldas B E, Partlow D P // Amer Ceram Soc Bull 1980 Vol 59, N 6 P 640
- 118 Турова Н Я, Яновская М И // Изв АН СССР Неорг материалы 1983 Т 19, № 5 С 693
- 119 Perthuis H, Velasco G, Colomban Ph // J Appl Phys Japan 1984 Vol 23, N 5 P 534
- 120 Dubey G C // Solar Cells 1985 Vol 15, N 1 P 1
- 121 Perthuis H, Colomban Ph // J Mat Sci Lett 1985 Vol 4, N 3 P 344
- 122 Goge M, Heggstad K, Espeset D, Gouet M // J Physique 1986 Т 47, Coll. 1, N 2 P 801
- 123 Goge M, Heggstad K, Gouet M // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 1228
- 124 Miura N, Yoshida N, Matayoshi N e a // J Ceram Soc Japan 1989 Vol 97, N 10 P 1298

§ 5. Синтез стекол

5.1. Стеклообразующие системы

Стеклом обычно называют все материалы неорганического или органического происхождения, получаемые путем переохладения расплава без кристаллизации. Они характеризуются набором свойств, отличающим их от жидкостей и кристаллических твердых тел. Так, вещества, находящиеся в стеклообразном состоянии, не имеют дальнего порядка и для них свойствен температурный интервал размягчения. Подобно кристаллическим твердым телам они эластичны, подобно жидкостям — текут.

Взаимосвязь между кристаллами, жидкостями и стеклами может быть легко установлена посредством рассмотрения зависимости объема от температуры (рис. П.5.1) При охлаждении жидкости от начального состояния *A* объем линейно уменьшается вдоль линии *AB*. Если скорость охлаждения мала, то при температуре T_1 произойдет кристаллизация. Объем резко уменьшится от точки *B* к точке *C*; затем твердое вещество будет постепенно сжиматься, охлаждаясь по прямой *CD*. Если скорость охлаждения достаточно велика, кристаллизация при температуре T_1 не произойдет; объем переохлажденной жидкости уменьшится по прямой *BE*, которая является продолжением прямой *AB*. При определенной температуре T_0 кривая зависимости объема от температуры будет иметь излом, и его продолжение пойдет почти параллельно прямой *CD*. Температуру T_0 называют температурой трансформации,



Рис II.5.1 Взаимосвязь между стеклообразным, жидким и кристаллическим состояниями вещества

или температурой стеклования. Только ниже ее материал является стеклом. Положение точки E, соответствующей температуре T_0 , меняется с изменением скорости охлаждения. При T_0 вязкость материала очень высока и равна $10^{12,3}$ Па/с ($10^{13,3}$ Пз). Температура T_1 является границей пластического и жидкого состояний. Если температуру стекла поддерживать постоянной при температуре T , которая несколько ниже T_0 , то объем G будет продолжать немного уменьшаться. В конечном итоге он достигнет уровня G' по пунктирной прямой, которая является продолжением прямой BE. Другие свойства стекла также изменятся со временем при выдержке стекла около T_0 . Этот процесс, в результате которого стекло становится более стабильным, называют стабилизацией или отжигом стекла. Температурный интервал, в котором происходит процесс стеклования или обратный ему процесс размягчения, называется интервалом стеклования и ограничен температурами T_1 и T_0 .

Стеклообразные материалы обладают по сравнению с кристаллическими того же состава более высоким запасом энергии. После плавления кристаллического твердого тела области, характеризующиеся наличием ближнего порядка, продолжают существовать. Однако часто при переходе в жидкое состояние происходят структурные изменения уже в 1-й координационной сфере. При растворении, а также при более высоких температурах, прежде всего в газовой фазе, в результате разложения образуются более мелкие структурные фрагменты. Дальний порядок исчезает уже при плавлении.

Стеклообразные материалы можно получить из жидкого агрегатного состояния вещества или из газовой фазы в случае предотвращения кристаллизации. При этом более высокая свободная энергия расплава, раствора или газовой фазы частично сохраняется при затвердевании. В этом смысле говорят о замораживании структуры. В то же время и кристаллические твердые тела при подводе энергии могут быть переведены в стеклообразное состояние, минуя жидкую и газовую фазы. Методы синтеза оптических стекол подробно рассмотрены в [1]. Секрист и Маккензи опубликовали обзор необычных методов получения некристаллических твердых тел различного функционального назначения [2]. Разные варианты синтеза стекол в соответствии с предложениями Роя [3] и Оуэна систематизированы в [4] и приведены на рис. II.5.2. Стекла могут быть получены путем достаточно быстрого охлаждения расплавов (1) или из растворов путем высушивания гелей (2). Осаждение из растворов часто приводит к образованию аморфных осадков (3), как, например, в случае красного аморфного селена, сульфидов мышьяка, сурьмы, германия, олова и многих других металлов и оксидов металлов. Электролитическим осаждением при высоких плотностях тока (4) получают

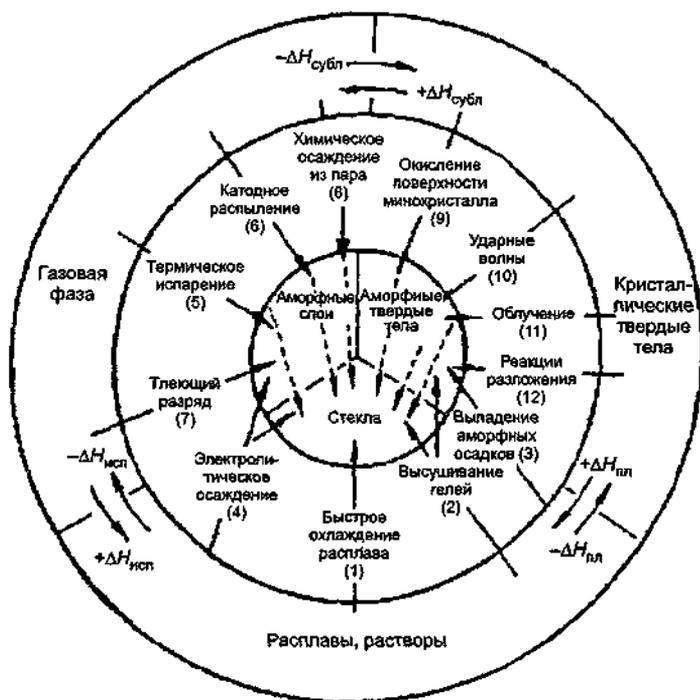


Рис 1152 Способы получения стеклообразных твердых тел из расплавов или растворов, газовой фазы и кристаллического состояния (по Оуэну) [4]

аморфные слои, например, германия. Таким путем впервые созданы металлические стекла. Если исходить из газовой фазы, то прежде всего следует назвать различные варианты термического испарения и конденсации в высоком вакууме (5), катодное распыление (6) и осаждение аморфных слоев в тлеющем разряде (7). Химическим осаждением из газовой фазы (8) получают кварцевое стекло или аморфные слои SiO_2 . Пленки кварцевого стекла или слои SiO_2 получают также путем непосредственного окисления поверхности монокристаллов кремния (9). Кристаллические твердые тела переходят в стеклообразное состояние под действием ударной волны (10) или интенсивного нейтронного или ионного облучения (11). Аморфные продукты часто образуются в результате химического разложения веществ в твердой фазе (12).

Обычно при получении стекла применяют различного типа печи с прямым и косвенным нагревом. Экспериментальные трудности связаны с выбором материала тигля, летучестью отдельных компонентов расплава, достижением равновесия в расплаве, частичным растворением примесей из окружающего пространства.

Оксиды B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 и P_2O_5 легко образуют стекла и называются стеклообразователями. As_2O_3 и Sb_2O_3 также при быстром охлаждении дают стекла. Оксиды TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 и V_2O_5 сами не стеклуются, однако образуют стекло при добавлении второго компонента. Комбинация разных стеклообразующих веществ, а также добавление одного или нескольких оксидных компонентов к стеклообразующей матрице позволяют получить большой набор стекол, имеющих практическое значение. В стеклообразующий расплав могут быть введены не только оксиды щелочных и щелочноземельных элементов, но и практически все оксиды переходных металлов и элементов главных подгрупп периодической системы, а также сульфиды, хлориды и многие фториды.

В последние десятилетия в литературе появилось большое количество работ, посвященных новым неоксидным стеклам [5–10]. Это прежде всего халькогенидные стекла и стекла на основе галогенидов тяжелых металлов. Галогенидные стекла являются хорошими анионными проводниками, и в качестве ТЭЛ могут применяться в ионоселективных электродах, датчиках, электрохимических индикаторных устройствах, батареях (см., например, [11]).

Процесс получения галогенидных стекол существенно затруднен в связи с высокой склонностью их расплавов к кристаллизации. Поэтому при синтезе таких стекол необходимо использовать высокие скорости охлаждения. Во время разливки и заковки стремятся как можно сильнее переохладить расплав. Возникшие напряжения могут быть сняты в процессе отжига. Если расплав охлаждать на воздухе, выработывая его в предварительно ненагретую форму, заготовки из галогенидных стекол либо кристаллизуются и мутнеют, либо растрескиваются. С целью получения заготовок стекол высокого качества был предложен способ получения фторидного стекла [12] посредством выработки стекломассы в разъемные, предварительно рассчитанные формы, изготовленные из материала с коэффициентом теплопроводности не менее 0,204 кал/см·с·град при расположении отливочного пространства со стороны наибольшего размера заготовки. Согласно этому способу исследовано стеклообразование во многих фтороцирконатных и фторогафнатных системах, например $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-Me_nF_n$ [13], $ZrF_4-BaF_2-LnF_3-AlF_3$ [14], выявлено влияние отдельных компонентов на свойства и структуру галогенидных стекол, а также предложена модель структуры галогенидных стекол [14, 15]. Исследования электропроводности щелочесодержащих фтороцирконатных стекол позволяют отнести эти материалы к хорошим катионным проводникам. В области низких концентраций щелочных ионов была выявлена преимущественно анионная проводимость, а в области высоких концентраций — катионная [16]. Эти результаты были подтверждены наличием полищелочного эффекта в стеклах систем $0,57ZrF_4-(0,34-x)BaF_2-0,05LaF_3-0,04AlF_3-(x-y)Li_2F_2-yMe_2F_2$ (где $Me = Na, Rb, Cs$), содержащих высокие концентрации ионов лития и натрия [17]. Проведенные работы показывают перспективность исследований галогенидных стекол как электрофизическими методами (числа переноса, электропроводность, определение природы носителей тока прямыми методами и т.п.), так и структурно-чувствительными методами (ЯМР, рентгено- и нейтроновская дифракция и др.).

Особенности строения галогенидных стекол стимулируют работы по разработке единой концепции теории стеклообразования, поскольку трудно создать достаточно общую теорию стеклообразования, охватывающую все случаи. Проблема состоит не только в том, чтобы объяснить способность к стеклообразованию ограниченного количества простых соединений, необходимо также рассмотреть двойные и более сложные системы и объяснить расположение областей стеклообразования. Теории, в которых делаются попытки объяснить причины стеклообразования, описаны в многочисленных работах (см., например, [18–22]) и подразделяются на две основные группы: теории, подчеркивающие особенность структуры стеклообразного материала, и теории, рассматривающие кинетику кристаллизации жидкостей при температурах ниже температуры плавления, т.е. теории строения стекла и кинетические. Удовлетворительная теория стеклообразования не может быть создана на основе только одного из этих аспектов. Только с интенсивным развитием работ в области создания новых стеклообразных материалов, а также с учетом достижений в смежных областях науки, в первую очередь теоретической неорганической химии, физики и химии твердого тела, возможно получение более глубоких представлений в теории стеклообразования.

5.2. Синтез стеклообразных твердых электролитов методом быстрой закалки

Возможность достижения высоких скоростей охлаждения расплавов (вплоть до 10^6-10^7 град/с) в специальной аппаратуре позволяет получить не только перспективные стеклообразные ТЭЛ, но и исследовать влияние различной степени экстремальных внутренних напряжений в стекле на их физико-химические и электролитические свойства [23–26]. В [26]

методом быстрой закалки был успешно выполнен синтез легкогидролизующихся и окисляющихся литийпроводящих стеклообразных ТЭЛ $x\text{Li}_2\text{O} (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0,5-0,6$) и $x\text{Li}_2\text{S} (1-x)\text{GeS}_2$ ($x = 0,2-0,7$)

Исходные порошкообразные материалы для синтеза вышеуказанных стеклообразных систем помещались в контейнер из стеклографита, имеющий на дне отверстие диаметром 0,2 мм и размещенный внутри Pt-печи (рис II 5 3) Внутри этого контейнера подавался под давлением очищенный Ag,

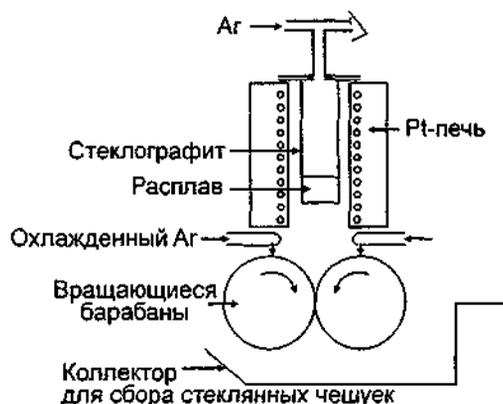


Рис II 5 3 Схема установки синтеза стеклообразных ТЭЛ методом быстрой закалки

позволяющий "продавливать" через отверстие расплав тонкой струей (либо каплями) на металлические полые барабаны, вращающиеся навстречу друг другу со скоростью до 2000 об /мин и охлаждаемые жидким воздухом (аргоном) Образующиеся при этом чешуйки стекла (толщиной 50–80 мкм и площадью несколько квадратных сантиметров) собирались в алюминиевый коллектор Поскольку сульфидные и литийфосфатные стекла склонны к гидролизу и окислению, аппаратура для синтеза стекол находилась в сухом боксе, наполненном Ag Содержание O_2 и H_2O в боксе не превышало 2 ppm Синтезированные чешуйки оксидных стекол были прозрачными, а сульфидных — носили желтый или оранжевый цвет Химический анализ состава стекол свидетельствовал, что содержание основных химических элементов (Li, P, Ge, S) несущественно отличалось от заданного по исходной шихте Сравнение электролитических характеристик стекол, полученных методом быстрой закалки и приготовленных обычным способом, показало, что в случае оксидных стекол не наблюдается каких-либо различий, в то время как для сульфидных стекол, полученных методом быстрой закалки, наблюдалось уменьшение энергии активации электропроводности и предэкспоненциального фактора Этот факт объясняется возникновением дополнительной "дальнодействующей" разупорядоченности для сульфидных стекол, полученных с помощью быстрой закалки

Различные примеры синтеза разных стеклообразных СИП будут детально рассмотрены в соответствующих главах

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Физико-химические основы производства оптического стекла / Под ред Л И Демкиной Л , 1976
- 2 Secrist D R , Mackenzie J D // Modern Aspects of the Vitreous State 1965 Vol 3 P 149
- 3 Roy R // J Non-Cryst Solids 1970 Vol 3 P 33
- 4 Фельц А Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / Пер с англ М , 1986
- 5 Рубан В Ф , Мурин И В , Пронкин А А // Физ и хим стекла 1983 Т 9, № 3 С 510
- 6 Рубан В Ф , Мурин И В , Пронкин А А // Физ и хим стекла 1984 Т 10, № 1 С 109
- 7 Рубан В Ф , Мурин И В , Пронкин А А // Там же С 112
- 8 Shaw C M , Shelby J E // Phys Chem Glasses 1988 Vol 29, N 2 P 49
- 9 Silim H A , Damrawi G -E I , Moustafa Y M , Hassan A K // J Phys Cond Matter 1994 Vol 6 P 6189

- 10 Goldammer S, Kahnt H // Ber Bunsenges Physik Chem 1996 Bd 100, N 9 S 1531
- 11 Villeneuve G, Echengué P, Lucat C et al // Phys Stat Sol (b) 1980 Vol 97 P 295
- 12 А с № 1740333 (СССР) / Н В Гурьев, Е В Стерина-Королева Способ получения заготовок из фторидного стекла // Бюл ГК СССР по делам изобретений и открытий 1992 № 22 С 7
- 13 Гурьев Н В, Петровский Г Т, Степанов С А и др // Физ и хим стекла 1988 Т 14, № 6 С 842
- 14 Gur'ev N V, Chikovskiy A N, Kolobkov V P et al // J Non-Cryst Solids 1994 Vol 170, N 2 P 155
- 15 Tick P A, Gur'ev N V, Bartholomew R F // J Non-Cryst Solids 1996 Vol 194, N 3 P 274
- 16 Гурьев Н В, Петровский Г Т, Стерина-Королева Е В // Физ и хим стекла 1989 Т 15, № 6 С 881
- 17 Гурьев Н В, Петровский Г Т, Стерина-Королева Е В // Стеклообразное состояние молекулярно-кинетический аспект Сб статей Владивосток, 1991 С 189
- 18 Аппен А А Химия стекла Л, 1974
- 19 Тарасов В В Проблемы физики стекла М, 1979
- 20 Сандитов Д С, Бартнев Г М Физические свойства неупорядоченных структур Новосибирск, 1982
- 21 Роусон Г Неорганические стеклообразующие системы / Пер с англ М, 1970
- 22 Paul A Chemistry of glasses London, 1982
- 23 Chen H S, Miller C E // Rev Sci Instrum 1970 Vol 41 P 1237
- 24 Nassau K, Cava J R, Glass J A // Solid State Ionics 1981 Vol 2, N 1 P 163
- 25 Tatsumisago M, Hamada A, Minami T, Tanaka M // J Non-Cryst Solids 1983 Vol 56 P 423
- 26 Pradel A, Pagmer T, Ribes M // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 1 P 147

Глава III

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для характеристики ТЭЛ и исследования их физико-химических свойств применяется широкий спектр разнообразных методов, начиная от стандартных — анализы рентгенофазовый (РФА) и дифференциально-термический (ДТА), измерения электропроводности и т.п., и заканчивая специально разработанными — импедансной спектроскопией, Хебба–Вагнера для определения малой электронной составляющей проводимости на фоне большой ионной и т.д. Ниже рассмотрим наиболее важные вопросы техники эксперимента (под углом зрения ионного транспорта), остановившись подробнее либо на особенностях хорошо известных методов, либо описав оригинальные разработки.

Экспериментальные методы сгруппированы в 4 раздела, связанные с ионным переносом, электронными свойствами, микроскопией ионной подрешетки, компьютерным моделированием СИП. Они предваряются описанием основных теоретических подходов к рассматриваемым явлениям. Более подробное и детальное описание большинства экспериментальных методов представлено в книгах и обзорных статьях [1–9].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Драго Р. Физические методы в химии / Пер. с англ. М., 1981
- 2 *Solid electrolytes and their applications* / Ed. E. C. Subbarao. New York, 1980
- 3 *Physics of electrolytes* / Ed. J. Hladik. New York, 1972
- 4 Chandra S. *Superionic solids*. Amsterdam, New York, Oxford, 1981
- 5 Чеботин В. Н., Перфильев М. В. *Электрохимия твердых электролитов*. М., 1978
- 6 *Electrical conductivity in ceramics and glass* / Ed. N. M. Tallan. New York, 1974
- 7 Limford R. G., Hackwood S. // *Chem. Rev.* 1981. Vol. 81, N 2. P. 327
- 8 *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry* / Eds. P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester. Boca Raton, New York, London, Tokyo, 1997
- 9 *Physical methods of chemistry*. Vol. 2. *Electrochemical methods* / Eds. B. W. Rossier, J. F. Hamilton. New York, 1986

ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

§ 1. Феноменологическое описание явлений переноса

Самая интересная и важная особенность ТЭЛ — их аномально высокая ионная проводимость, обусловленная, как правило, большой концентрацией подвижных ионов. Высокая концентрация мобильных частиц сказывается, наряду с электропроводностью, и на других транспортных характеристиках, таких, как термоЭДС и диффузия. Ниже будет дано фено-

менологическое описание явлений переноса без детализации механизма транспортных процессов.

1.1. Общий вид уравнений переноса

Рассмотрим процессы переноса в СИП в рамках феноменологического подхода линейной термодинамики необратимых процессов. Общие выражения для потоков заряда I_q и тепла I_Q , связанных с перемещением частиц (носителей) определенного сорта, могут быть записаны в виде [1–3]

$$I_Q = -L_{11} \frac{1}{T} \nabla T + L_{12} \left(-\nabla \varphi - \frac{T}{q} \nabla \frac{\mu}{T} \right), \quad (1)$$

$$I_q = -L_{21} \frac{1}{T} \nabla T + L_{22} \left(-\nabla \varphi - \frac{T}{q} \nabla \frac{\mu}{T} \right), \quad (2)$$

Здесь φ — потенциал электрического поля, μ — химический потенциал частиц, q — их заряд, T — температура. Коэффициенты L_{jk} называются кинетическими коэффициентами, причем для них выполняются соотношения Онзагера

$$L_{jk} = L_{kj} \quad (3)$$

По определению “теплота переноса” Q характеризует энергию, переносимую частицей в изотермической системе. Согласно (1) и (2) имеем

$$Q = q \frac{I_Q}{I_q} \nabla T = 0 = q \frac{L_{12}}{L_{22}}. \quad (4)$$

Обычно оказывается удобным произвести перенормировку потоков $I'_q = I_q$, $I'_Q = I_Q - \frac{H}{q} I_q$, чтобы выделить в явном виде поток энтальпии, связанный с переносом частиц. Учтем,

что градиент химического потенциала можно записать в виде $\nabla \mu = \nabla_T \mu + \frac{\partial \mu}{\partial T} \nabla T$, причем

$\mu = H - TS$. (Здесь $\nabla_T \mu = \nabla H - T \nabla S$, где $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -S$ и H — соответственно энтальпия и энтальпия

частицы.) Тогда получаем

$$I'_Q = - \left(-L_{11} + L_{12} \frac{H}{q} - L_{22} \frac{H^2}{q} \right) \frac{1}{T} \nabla T + (L_{12} - L_{22} \frac{H}{q}) \left(-\nabla \varphi - \nabla_T \frac{\mu}{q} \right), \quad (5)$$

$$I'_q = - \left(L_{21} - L_{22} \frac{H}{q} \right) \frac{1}{T} \nabla T + L_{22} \left(-\nabla \varphi - \nabla_T \frac{\mu}{q} \right). \quad (6)$$

Отметим, что при выполнении соотношения (3) перенормированные перекрестные коэффициенты также равны между собой.

В изотермическом случае ($\nabla T = 0$) должен выполняться закон Ома, поэтому нетрудно показать, что $L_{22} = \sigma/q$, где σ — проводимость по данному сорту частиц (при этом σ , вообще говоря, может меняться вдоль образца).

Не ограничивая общности, для простоты рассмотрения проанализируем одномерный случай, т.е. будем считать, что перенос заряженных частиц сорта k с зарядом q_k происходит вдоль координаты x . Таким образом, плотность парциального тока i_k ($= q_k j_{qk}$) с учетом (6) можно записать следующим образом:

$$i_k = -\frac{\sigma_k}{q_k} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} + q_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = -\frac{\sigma_k}{q_k} \frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial x}. \quad (7)$$

Величина $\bar{\mu}_k = \mu_k + q_k \phi$ называется электрохимическим потенциалом. Как известно, химический потенциал может быть представлен в виде

$$\mu_k = \mu_{k0} + k_B T \ln n_k, \quad (8)$$

где n_k — концентрация (или, точнее, активность) частиц сорта k ; k_B — постоянная Больцмана ($= 8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К); μ_{k0} не зависит от n , а является функцией температуры и давления. Уравнение (7) преобразуется (при $\nabla T = 0$):

$$i_k = -\left(\frac{\sigma_k}{q_k} \right) k_B T \left(\frac{1}{n_k} \right) \frac{dn_k}{dx} - \sigma_k \frac{d\phi}{dx}. \quad (9)$$

1.2. Проводимость и диффузия

Следуя Гуревичу [4, 5] и Чеботину [6], для определения связи между проводимостью σ_k и другими характеристическими параметрами рассмотрим конкретные модели переноса. Например, для случая невзаимодействующих частиц [7]

$$\sigma_k = n_k q_k u_k, \quad (10)$$

где u_k — подвижность, связанная с коэффициентом диффузии D_k соотношением Нернста—Эйнштейна

$$u_k = q_k D_k / k_B T. \quad (11)$$

Проводимость связана с диффузией

$$\sigma_k = q_k^2 D_k n_k / k_B T. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (9), получаем

$$i_k = -q_k D_k \frac{dn_k}{dx} - \sigma_k \frac{d\phi}{dx}. \quad (13)$$

Первая часть уравнения (13) описывает диффузионную составляющую тока, т.е. движение частиц под действием градиента концентрации, а вторая — миграционную составляющую, т.е. движение заряженных частиц при наложении электрического поля.

Выражение для проводимости может иметь и более сложный вид: например, если рассмотреть так называемый эффект решеточного насыщения (т.е. произвести учет конечного числа доступных для ионов позиций в решетке кристалла [4, 8, 9]), то

$$\sigma_k = q_k u_k n_k (1 - n_k / n_k^{\max}), \quad (14)$$

где n_k^{\max} — предельно допустимая концентрация носителей сорта k .

Как правило, подвижность экспоненциально зависит от температуры, т.е.

$$u = u_0 \exp(-\Delta G_m / k_B T), \quad (15)$$

где ΔG_m — изменение свободной энергии (Гиббса) при перемещении иона из одной позиции в другую, и $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$. В свою очередь, концентрация носителей заряда также может быть температурно-зависимой величиной, поэтому феноменологическое выражение (10) для ионной проводимости становится

$$\sigma_k = n_k q_k u_k = (\sigma_0 / T) \exp(-E_{\sigma T} / k_B T), \quad (16)$$

где энергия активации

$$E_{\sigma T} = \Delta H_m + B. \quad (17)$$

Энергия активации может содержать не только энтальпию миграции ΔH_m , но и слагаемое B , связанное с энергией образования подвижных носителей. Энергия активации проводимости может быть экспериментально определена по наклону прямой (16) в координатах $(\ln \sigma T, 1/T)$. Однако во многих работах обработка экспериментальных данных ведется с учетом иного соотношения

$$\sigma = \sigma'_0 \exp(-E_{\sigma} / k_B T). \quad (18)$$

Часто это не приводит к заметным различиям в экспериментальных данных, поскольку измерения проводятся, как правило, в ограниченном интервале температур и множитель $1/T$ слабо сказывается на зависимости $\sigma(T)$. В первом приближении

$$E_{\sigma T} = E_{\sigma} + k_B T,$$

где T — средняя температура измерительного диапазона. Поправка составляет приблизительно 0,05 эВ для 500 К и 0,1 эВ для 1000 К.

1.3. Числа переноса и ЭДС

Полный ток i , переносимый всеми сортами заряженных частиц, является суммой всех парциальных токов

$$i = \sum_{k=1}^{\ell} i_k,$$

где ℓ — общее число типов частиц.

Числом переноса t_r называется величина, характеризующая вклад r -го парциального тока в полный ток, т.е.

$$t_r = i_r / i = i_r / \sum_{k=1}^{\ell} i_k. \quad (19)$$

Для чисел переноса часто используется другое соотношение:

$$t_r^{(\sigma)} = \sigma_r / \sum_{k=1}^{\ell} \sigma_k, \quad (20)$$

причем предполагается, что $t_r = t_r^{(0)}$. Очевидно, что в общем случае такое предположение ошибочно. Действительно, при использовании электродов, блокирующих, например, r -й сорт носителей, парциальный ток этого компонента будет равен нулю, и следовательно, и число переноса $t_r = 0$. В то же время $t_r^{(0)} \neq 0$, так как $\sigma_r \neq 0$. Кроме того, величина $t_r^{(0)}$ является, строго говоря, функцией координат, поскольку концентрации носителей (входящие через σ_i в определение $t_r^{(0)}$) могут меняться в объеме образца. Ввиду этого $t_r^{(0)}$ могут быть названы локальными числами переноса. Они могут быть равными t_r в некоторых случаях, например в материалах, содержащих носители с одинаковым знаком заряда.

Метод определения чисел переноса — по измерению электродвижущей силы гальванической ячейки — был разработан Вагнером [10] и развит затем в работах разных исследователей [11–14]. В его основе лежит эффект “короткого замыкания” гальванического элемента за счет протекания тока электронных носителей в объеме суперионного материала.

Для иллюстрации существа метода рассмотрим концентрационную гальваническую ячейку вида



Здесь $M_r X_r$ — исследуемый материал с проводимостью, обусловленной для простоты дальнейшего рассмотрения однозарядными катионами M^+ и электронами, $M^{I,II}$ — обратимые по катионам M^+ электроды с различным содержанием элемента M (например, сплавы с разным соотношением компонентов или твердые растворы различной концентрации).

Если через ячейку ток не протекает, то выполняется очевидное соотношение

$$i_i + i_e = 0.$$

Подставляя в последнее равенство выражения (7) для токов i_k , можно найти градиент электрического потенциала

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{1}{e} \left(t'_i \frac{d\mu_i}{dx} - t'_e \frac{d\mu_e}{dx} \right), \quad (21)$$

где $t' \equiv \sigma_{i,e} / (\sigma_i + \sigma_e)$.

Если предположить, что в каждой точке СИП существует локальное равновесие между ионами и электронами, т.е. $\mu_i + \mu_e = \mu_M$ (где μ_M — химический потенциал элемента M), то (21) преобразуется к виду

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{1}{e} \left[(1 - t'_i) \frac{d\mu_M}{dx} + \frac{d\mu_e}{dx} \right]. \quad (21a)$$

Для нахождения ЭДС ячейки (\mathcal{E}) необходимо проинтегрировать выражение (21a) для $\frac{d\varphi}{dx}$ по толщине СИП и учесть наличие скачков потенциалов на межфазных границах. Скачки потенциалов на границах рассчитываются из условия равенства электрохимических потенциалов электронов в $M^{I,II}$ и СИП.

В результате ЭДС ячейки будет определяться выражением

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{e} \int_{\mu_M(0)}^{\mu_M(L)} (1 - t'_e) d\mu_M, \quad (22)$$

где пределами интегрирования являются значения μ_M в приэлектродных слоях СИП, которые при малых токах (в отсутствие поляризации электродов) можно положить равными величинам μ_M в электродах:

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{e} \int_{\mu_{M^I}}^{\mu_{M^{II}}} (1 - t'_e) d\mu_M. \quad (23)$$

При $t'_e = 0$ уравнение (23) переходит в обычную формулу Нернста, определяющую термодинамическое значение ЭДС, $\mathcal{E}_{ТД}$:

$$\mathcal{E}_{ТД} = -\frac{1}{e} \int_{\mu_{M^I}}^{\mu_{M^{II}}} d\mu_M = (kT/e) \ln \frac{a(M^I)}{a(M^{II})}, \quad (24)$$

где $a(M^I, M^{II})$ — активность элемента M в электродах M^I и M^{II} .

Выражение (23) можно записать в упрощенном виде:

$$\mathcal{E} = (1 - \bar{t}_e) \left(-\frac{1}{e} \int_{\mu_{M^I}}^{\mu_{M^{II}}} d\mu_M \right) = (1 - \bar{t}_e) \mathcal{E}_{ТД}, \quad (25)$$

где \bar{t}_e — среднее значение чисел переносов электронов, лежащее в интервале $t_e(0) - t_e(L)$.

Из анализа формулы (25) можно получить информацию о средних числах переноса. Таким образом, сравнивая величины \mathcal{E} и $\mathcal{E}_{ТД}$, можно далее определить числа переноса t'_e .

Если в исследуемом образце ионная проводимость обусловлена ионами нескольких сортов k , то ЭДС концентрационной ячейки будет определяться [15] соотношением

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{e} \int_{\mu_{M^I}}^{\mu_{M^{II}}} \sum_k \frac{t'_k}{z_k} d\mu_k, \quad (26)$$

где μ_k — химический потенциал нейтральных атомов, $z_k = \frac{q_k}{e}$, а пределами интегрирования являются значения μ_k в материале электродов.

1.4. ТермоЭДС

Рассматривая перенормированные потоки заряда и тепла (5), (6), заметим, что выражение для теплоты переноса Q^* в перенормированной системе записывается в виде [16–18]

$$Q^* = q(I'Q'I'q)_{\nabla T=0} = Q - H. \quad (27)$$

Такая запись имеет то преимущество перед выражением (6), что именно величина Q^* измеряется на опыте. При исследовании термоэлектрических свойств [19–21] достаточно ограничиться анализом лишь уравнения (6) для потока частиц, которое можно записать следующим образом:

$$I'_q = -\frac{\sigma}{q^2} \left(\left(S + \frac{Q^*}{T} \right) \nabla T + q \nabla \varphi + \nabla_T \mu \right) = -\frac{\sigma}{q^2} \left(\left(S + \frac{Q^*}{T} \right) \nabla T + \nabla_T \bar{\mu} \right). \quad (28)$$

В отсутствие тока, но при наличии градиента температуры в образце будет возникать разность потенциалов, т.е. термоЭДС. Полагая в (28) $I'_q = 0$, получим

$$q \nabla \varphi = - \left(S + \frac{Q^*}{T} \right) \nabla T - \nabla_T \mu. \quad (29)$$

Гомогенная составляющая коэффициента термоЭДС по определению равна

$$\Theta_{\text{гом}} = \frac{\nabla \varphi}{\nabla T},$$

откуда согласно (29) имеем

$$\Theta_{\text{гом}} = -\frac{1}{q} \left[\left(S + \frac{Q^*}{T} \right) + \frac{\nabla \mu}{\nabla T} \right]. \quad (30)$$

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Де Гроот С, Мазур П Неравновесная термодинамика / Пер с англ М, 1964
- 2 Гуров К П Феноменологическая термодинамика необратимых процессов М, 1978
- 3 Бокштейн Б С, Бокштейн С З, Жуховицкий А А Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах М, 1974
- 4 Гуревич Ю Я, Харкац Ю И Суперионные проводники М, 1992
- 5 Gurevich Yu Ya, Ivanov-Schutz A K // Semiconductors and Semimetals 1988 Vol 26 P 229
- 6 Чеботин В Н Физическая химия твердого тела М, 1982
- 7 Лидьярд А Ионная проводимость кристаллов / Пер с англ М, 1962
- 8 Flynn С Р Point defects and diffusion Oxford, 1972
- 9 Маннинг Д Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Пер с англ М, 1971
- 10 Wagner С // Z. Phys Chem 1933 Bd 21, N 1-2 S 42
- 11 Kravkova K, Wagner С // J Electrochem Soc 1957 Vol 104, N 5 P 308
- 12 Wagner С // Advances in electrochemistry and electrochemical engineering / Ed P Delahey New York, London, 1966 Vol 4 P 1
- 13 Вечер А А, Вечер Д В // Журн физ химии 1968 Т 42, № 3 P 799
- 14 Судариков С А // Журн физ химии 1973 Т 47, № 7 P 1766
- 15 Heyne L // Solid electrolytes / Ed S Geller Berlin, 1977 P 169
- 16 Agar J N // Advances in electrochemistry and electrochemical engineering / Ed P Delahey New York, London, 1963 Vol 3 P 31
- 17 Wagner С // Z. Elektrochem 1956 Bd 60 S 4
- 18 Wagner С // Progr Solid State Chem 1972 Vol 1 P 1
- 19 Gillan M J // Radiation Effects 1983 Vol 74 P 109
- 20 Shahi K // Phys Stat Sol (a) 1977 Vol 41 P 11
- 21 Гуревич Ю Я, Иванов-Шниц А К // Физ тв тела. 1982 Т 24, № 3 С 795

§2. Проводимость гетерогенных систем

2.1. Влияние границ зерен и пористости

Поликристаллические материалы (керамика, прессованные таблетки, пленки) во многих случаях можно рассматривать как композиционные (гетерогенные), состоящие из основной (объемной) и межзеренной фаз. Действительно, в простейшем случае образец содержит отдельные монокристаллические зерна, разделенные границами, причем межфазные границы имеют характеристики, отличные от свойств объема зерен: таким образом, реализуется двухфазная система.

Кроме того, проводимость керамики зависит от ее плотности, т.е. пористость образца оказывает влияние на транспортные свойства. Поры, образующиеся в образце, также можно рассматривать как дополнительную фазу. Если в образце имеются поры, то ситуация усложняется, и имеем трехфазную систему. В последнее время пористые материалы получили распространение в качестве электродов в топливных элементах, электролизерах и газовых сенсорах.

В ряде случаев приходится иметь дело с поликристаллическими твердыми телами, в которые специально введена добавка новой фазы: например, так называемые гетерогенные ТЭЛ, состоящие из смеси низкопроводящего ионного проводника и диэлектрика. Следовательно, при измерениях проводимости поликристаллических твердых тел необходимо учитывать их неоднородность, как геометрическую, так и фазовую.

Существование межграницного контактного сопротивления было экспериментально обнаружено для многих керамических ТЭЛ, например для $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и NASICON [1–3], твердых растворов на основе ZrO_2 [2,4] и TiO_2 [5]. В работе [2] провели исследование керамики β -глинозема с различными размерами зерен от 0,3 до 1,2 мкм. Сопротивление зерен на единицу поверхности (при комнатной температуре) варьировалось от 0,8 до 2,0 Ом·см². Для ТЭЛ $0,943\text{ZrO}_2\text{—}0,057\text{Y}_2\text{O}_3$ было изучено [6] влияние размера зерен на удельные сопротивления всего образца, объема зерен и контактов зерен. Как видно из результатов, представленных на рис. III.2.1, удельное сопротивление контактов уменьшается с увеличением размеров зерен, а удельное сопротивление объема зерен не зависит от их размеров.

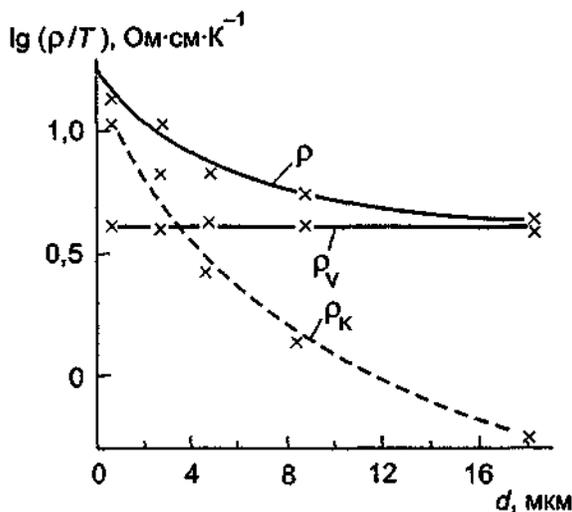


Рис III 2.1. Зависимость удельного сопротивления ρ электролита $0,943\text{ZrO}_3 + 0,057\text{Y}_2\text{O}_3$, объема зерен ρ_v и контактов зерен ρ_k от их среднего размера при 450°C [6]

Для ТЭЛ на основе ZrO_2 можно отметить следующие особенности межзеренных контактов: 1) свойства и структура межзеренных границ в значительной степени определяются видом примесей, температурой отжига, составом окружающей среды и режимом специальной дополнительной тепловой обработки [4]; 2) сопротивление границ зерен может быть больше или меньше сопротивления объема зерен в зависимости от процессов сегрегации различных допирующих элементов и изменения геометрической структуры границ зерен [7, 8]; в частности, в работе [9] было показано, что удельное сопротивление межзеренных границ примерно в 100 раз превышает сопротивление объема зерен.

В случае, если нет возможности избавиться от образования новой фазы на границах зерен, то с помощью специальных добавок необходимо создать высокопроводящую межзеренную фазу. Например, как было показано в [10], для ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , введение Al_2O_3 приводит к значительному изменению межзеренного сопротивления (табл. 1).

Таблица 1. Сопротивление межзеренных границ (при 713 К) для керамических СИП на основе ZrO_2 [10]

Состав образца	Сопротивление границ зерен, Ом
ZrO_2 —9 мол.% Y_2O_3	1400
ZrO_2 —9 мол.% Y_2O_3 —11,5 мол.% Al_2O_3	215
ZrO_2 —9 мол.% Y_2O_3 —5 мол.% Al_2O_3	175

Таким образом, варьируя характеристики межфазных границ, можно в значительной степени увеличить реальные величины проводимости керамических ТЭЛ.

2.2. Структура гетерогенных материалов

Из вышесказанного ясно, что для описания свойств гетерогенных материалов необходимо иметь следующую информацию: 1) характеристики и относительное содержание каждой индивидуальной фазы (каждой компоненты); 2) морфологию (или пространственную геометрию) каждой фазы, т.е. размер, форму и ориентацию зерен; 3) характеристики межзеренных границ и иных структурных дефектов (дислокаций, трещин, включений).

В зависимости от пространственного расположения и концентрации одной из компонент материала гетерогенные структуры (или смеси) могут быть разбиты на несколько основных групп [11, 12], представленных на рис. III.2.2:

1. Структура с замкнутыми (изолирующими) включениями, когда одна из компонент смеси (основная фаза) представляет непрерывную связную (в любом направлении) матрицу (рис. III.2.2, а).

2. Структура с взаимопроникающими компонентами, когда наблюдается пространственная непрерывность любой компоненты во всех направлениях (рис. III.2.2, б): при увеличении объемной концентрации неосновной фазы происходит агрегация отдельных зерен и при некоторой критической концентрации образуется так называемый непрерывный (перколяционный) кластер.

3. Комбинации структур 1-го и 2-го типов.

4. Статистические смеси.

Если отдельные зерна неосновной фазы имеют сферическую (или близкую к ней) форму и распределены хаотично, то гетерогенный материал будет изотропным. Если распределение зерен имеет ориентационное упорядочение, то образующаяся структура будет анизотропной (рис. III.2.2, в).

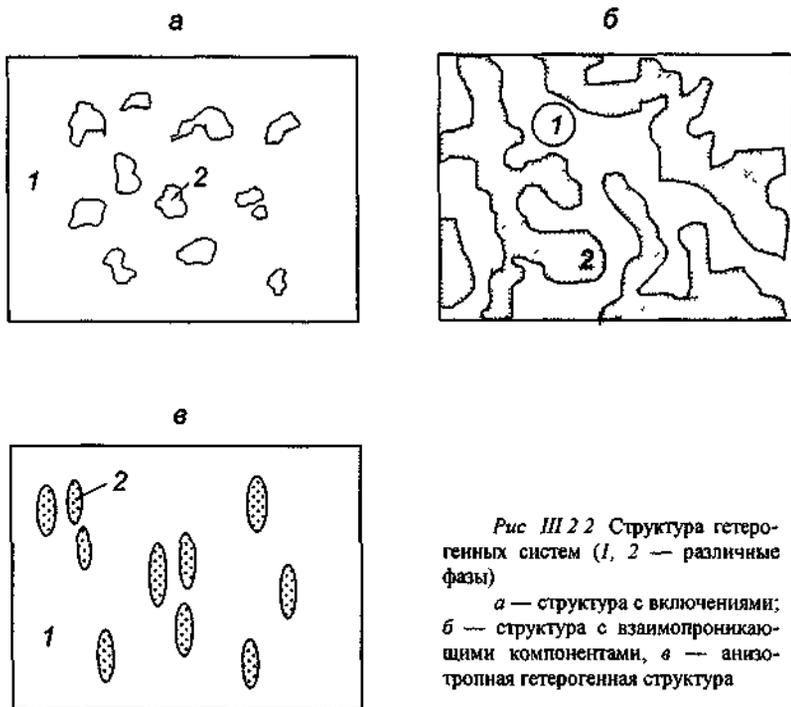


Рис III 2 2 Структура гетерогенных систем (1, 2 — различные фазы)

a — структура с включениями;
б — структура с взаимопроницающими компонентами, *в* — анизотропная гетерогенная структура

2.3. Теоретические подходы к описанию электропроводности

Как известно, многие физические свойства неомогенных материалов часто пытаются описать в рамках так называемого “правила смесей”, согласно которому

$$X^n = \sum v_i X_i^n, \quad -1 \leq n \leq 1, \quad (1)$$

где X — изучаемая характеристика материала, X_i и v_i — характеристика и концентрация i -й фазы.

Для $n = 1$ уравнение (1) переходит в широко известное в металловедении правило Курнакова, аддитивно связывающее свойства сплава со свойствами компонент через их весовую концентрацию:

$$X = \sum v_i^n X_i, \quad (1a)$$

где v_i^n — весовые концентрации компонент. Соотношение (1a) описывает, например, сопротивление последовательно соединенных слоев резистора.

При $n = -1$ уравнение (1) переходит в

$$X = (\sum v_i X_i^{-1})^{-1}. \quad (16)$$

Уравнение (16) описывает, например, емкость из последовательно соединенных слоев конденсатора.

При $n = 0$ уравнение (1) записывается в виде

$$\lg X = \sum v_i \lg X_i, \quad (1b)$$

которое для расчета удельного электрического сопротивления двойных сплавов переходит в формулу Лихтенеккера

$$\rho = \rho_1^{\nu_1} \rho_2^{\nu_2},$$

где ρ_i и ν_i — удельное сопротивление и объемная концентрация i -й компоненты соответственно.

Однако формула (1) дает удовлетворительное согласие с экспериментом лишь при не очень больших различиях между характеристиками компонент.

Существует множество уравнений (теоретических и эмпирических), связывающих характеристики материалов с удельными характеристиками их отдельных компонент. Ниже остановимся лишь на отдельных моделях, основанных на идеях теории эффективной среды и теории перколяции, которые применяются для описания электропроводности материалов.

2.4. Модели “эффективной среды”

Необходимо подчеркнуть, что если в однородной (гомогенной) системе электропроводность (как удельная характеристика) постоянная величина и не зависит от координат, то в неоднородной σ является функцией координат. Более того, для гетерогенной системы она претерпевает разрывы на границах раздела фаз. Поэтому при описании электропроводности (или обобщенной проводимости) системы необходимо знать поведение σ в зависимости от координат (от геометрической структуры системы), коэффициентов парциальных проводимостей компонент и их концентрации.

Для определения эффективных коэффициентов электропроводности можно использовать обобщенный закон Ома [13]:

$$j = \sigma^* \langle E \rangle = \langle \sigma E \rangle. \quad (2)$$

Здесь σ^* — тензор эффективной электропроводности, σ — тензор электропроводности микрообъема гетерогенной системы (т.е. гомогенной части системы с постоянными коэффициентами), E — напряженность электрического поля, знак $\langle \rangle$ обозначает операцию усреднения. Уравнение (2) означает, что наша реальная гетерогенная система заменена “эффективной средой” с эффективной макроскопической электропроводностью.

Аналитическое решение уравнения (2) для произвольной пространственной структуры гетерогенной системы часто является непростой задачей [12], поэтому обычно рассматриваются более простые модели, которые тем не менее адекватно описывают реальную физическую задачу [13–16].

Если в матрице концентрация диспергированных частиц сферической формы невелика, то проводимость описывается хорошо известным уравнением Максвелла–Вагнера [14–16]:

$$\frac{\sigma^* - \sigma_0}{\sigma^* + 2\sigma_0} = \sum_i m_i \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_i + 2\sigma_0}, \quad (3)$$

где σ_i и $m_i = V_i/V$ — проводимость и объемная концентрация включений i -го сорта; V_i — объем включений; V — полный объем материала; σ_0 — проводимость основной матрицы.

При больших содержаниях посторонних фаз можно использовать следующие соотношения (для двухфазной системы [12]):

$$\sigma^* = \sigma_1 \frac{\frac{2\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} + 2m_2 - \frac{1,65}{\pi} \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{4\sigma_1 + 3\sigma_2} m_2^{10/3}}{\frac{2\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} - m_2 - \frac{1,65}{\pi} \frac{3(\sigma_2 - \sigma_1)}{4\sigma_1 + 3\sigma_2} m_2^{10/3}}$$

и

$$\sigma^* = \sigma_1 \frac{\frac{2\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} + 2m_2 - 1,27 \frac{\sigma_2 + 2\sigma_1}{4\sigma_1 + 3\sigma_2} - m_2^{7/3} 6,399 \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{4\sigma_1 + 3\sigma_2} m_2^{10/3}}{\frac{2\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} - m_2 - 1,27 \frac{\sigma_2 + 2\sigma_1}{4\sigma_1 + 3\sigma_2} - 2,178 \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{4\sigma_1 + 3\sigma_2} m_2^{10/3}}$$

Случай структур с изолирующими включениями разной формы рассматривался многими авторами [13, 17, 18]. При наличии замкнутых включений в виде кубов одного размера для эффективной проводимости σ^* было получено

$$\sigma^* = \sigma_1 \frac{1 - (1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_2}) m_2^{1/3} (1 - m_2^{2/3})}{1 - (1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_2}) m_2^{1/3}}, \quad (4a)$$

$$\sigma^* = \sigma_1 \frac{\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \left(1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) m_2^{2/3}}{\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + (1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_2}) m_2^{2/3} (1 - m_2^{1/3})}, \quad (4б)$$

$$\sigma^* = \sigma_1 \left(1 - \frac{m_2}{\frac{1}{1 - \frac{\sigma_2}{\sigma_1}} - \frac{1 - m_2}{3}} \right), \quad (4в)$$

где σ_1 — проводимость матрицы; σ_2 — проводимость включений.

Рассмотрение включений в форме эллипсоидов вращения приводит к следующим выражениям для эффективной проводимости [12]:

$$\frac{\sigma^* - \sigma_0}{n\sigma^* + (1-n)\sigma_0} = \sum_i m_i \frac{\sigma_i - \sigma_0}{n\sigma_i + (1-n)\sigma_0} \quad (5a)$$

и согласно [13]

$$\sigma^*_{(1)} = \sigma_1 \frac{\sigma_1 + [(1 - m_2)n_1 + m_2](\sigma_2 - \sigma_1)}{\sigma_1 + (1 - m_2)n_1(\sigma_2 - \sigma_1)}, \quad (5б)$$

$$\sigma^*_{(3)} = \sigma_1 \frac{\sigma_1 + [(1 - m_2)n_3 + m_2](\sigma_2 - \sigma_1)}{\sigma_1 + (1 - m_2)n_3(\sigma_2 - \sigma_1)}, \quad (5в)$$

где n — тензор деполяризации; n_1, n_2 — его главные компоненты.

Компоненты тензора n в главных осях эллипсоида вращения с полуосями a, b, c при $a = b < c$ имеют вид

$$n_1 = n_2 = \frac{1}{2(1 - n_3)}, \quad n_3 = \frac{(1 - A)}{2A^3} \left\{ \left[\ln \frac{(1 + A)}{(1 - A)} \right] - 2A \right\}, \quad A = \sqrt{1 - \frac{a^2}{c^2}}.$$

В частном случае сферических включений $n_1 = n_2 = n_3 = 1/3$, и формула (5) переходит в уравнение (3).

Если включения можно представить в виде цилиндрических волокон (так называемая волокнистая структура) с $c = \infty$ и $a = b$, то $n_1 = n_2 = 1/2$ и $n_3 = 0$. Поэтому электропроводность вдоль (σ_{\parallel}^*) и перпендикулярно оси цилиндров (σ_{\perp}^*) будет

$$\sigma_{\parallel}^* = m_2 \sigma_2 + (1 - m_2) \sigma_1, \quad (6a)$$

$$\sigma_{\perp}^* = \sigma_1 \frac{\sigma_1 + \sigma_2 - m_2(\sigma_1 - \sigma_2)}{\sigma_1 + \sigma_2 + m_2(\sigma_1 - \sigma_2)} \quad (6b)$$

В случае макроскопически изотропной среды, содержащей хаотически ориентированные эллипсоидальные включения (с равномерным распределением), получаем

$$\sigma^* = \sigma_1 + \frac{m_2}{3(1 - m_2)} \sum_i \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{1 + (\sigma_2 / \sigma_1 - 1)n_i} \quad (7)$$

Приведем выражения для двухфазной системы, одна из компонент которой является изолятором ($\sigma_2 \rightarrow 0$), например поры в материале [19] или непроводящие включения (разного типа) в матрице

$$\sigma^* = \begin{cases} \sigma_1 \frac{1 - m_2}{1 + 0,5m_2} & \text{для сфер,} \\ \sigma_1 \left(1 - \frac{m_2}{3(1 - m_2)} \sum_i \frac{1}{1 - n_i} \right) & \text{для хаотически ориентированных эллипсоидов,} \\ \sigma_1 (1 - m_2) & \text{для цилиндрических включений с осью, параллельной электрическому полю,} \\ \sigma_1 \frac{1 - m_2}{1 + m_2} & \text{для цилиндрических включений с осью, перпендикулярной электрическому полю} \end{cases}$$

Для образца, состоящего из сферических частиц (1-го типа) и трубок (частицы 2-го типа), проводимость описывается кубическим уравнением [20]

$$\sigma^3 9c + \sigma^2 (9c\sigma_2 + 5\sigma_1 + 10 - 8\sigma_2 - 9c\sigma_1) - \sigma (2\sigma_2^2 + 4\sigma_1\sigma_2 + 9c\sigma_1\sigma_2) - \sigma_1\sigma_2^2 = 0,$$

где $c = m_1/m_2$

Если объемное содержание отдельных компонент системы примерно одинаково, то связности их структурных составляющих различаются мало. В таких системах фазы геометрически равноправны, и гетерогенные системы называются статистическими смесями.

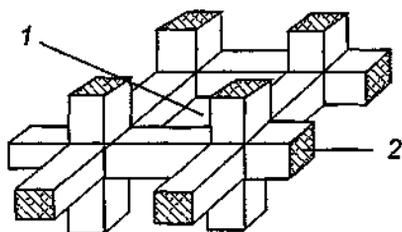


Рис III 2.3 Простейшая регулярная скелетная структура модели с взаимопроницающими компонентами
1 2 — различные фазы

При исследовании структур с взаимопроницающими компонентами также было рассмотрено множество моделей, отвечающих различной геометрии отдельных фаз. Как было показано Дуньневым [11], эффективная проводимость простейшей двухфазной скелетной структуры из брусьев (рис III 2.3) описывается выражением

$$\sigma^* = \sigma_1 A^2 + \sigma_2 (1-A)^2 + \frac{2\sigma_2}{\sigma_1} \frac{1-A}{\sigma_2 + (1-A)\sigma_1},$$

где $0 \leq A \leq 1$ — коэффициент, характеризующий геометрию структуры и связанный с концентрацией второй компоненты соотношением $m_2 = 2A^3 - 3A^2 + 1$.

В [17] было получено прямое выражение зависимости проводимости от концентрации для двухфазной изотропной системы (когда элементы фаз имеют примерно одинаковые размеры и объемы):

$$\sigma^* = \frac{[(2-3m_1)\sigma_2 + (2-3m_2)\sigma_1]}{4} + \sqrt{\frac{[(2-3m_1)\sigma_2 + (2-3m_2)\sigma_1]^2}{16} + \frac{\sigma_1\sigma_2}{2}},$$

где $m_{1,2}$ — объемные концентрации фаз с проводимостью $\sigma_{1,2}$ соответственно.

В случае статистической двухфазной системы с волокнистой структурой получаем [13] следующие соотношения:

$$\sigma_1^* = \frac{(2m_1-1)\sigma_1 + (2m_2-1)\sigma_2}{2} + \sqrt{\frac{[(2m_1-1)\sigma_1 + (2m_2-1)\sigma_2]^2}{4} + \sigma_1\sigma_2},$$

$$\sigma_{\parallel}^* = m_1\sigma_1 + m_2\sigma_2.$$

Для описания структуры межзеренной фазы можно использовать модель с взаимопроницающими компонентами, согласно которой межзеренные границы образуют непрерывную сеть новой фазы, “обволакивающей” отдельные зерна, как показано на рис. III.2.4, а. Если удельное сопротивление границ зерен меньше сопротивления зерен, $\rho_{gb} < \rho_g$ (или $\sigma_{gb} > \sigma_g$), то межзеренная фаза может играть определяющую роль в ионной проводимости; упрощенная модель поликристалла показана на рис. III.2.4, б, и проводимость обусловлена движением носителей как в объеме зерен, так и в межзеренной фазе. Для случая $\rho_{gb} > \rho_g$ модель керамики показана на рис. III.2.4, в.

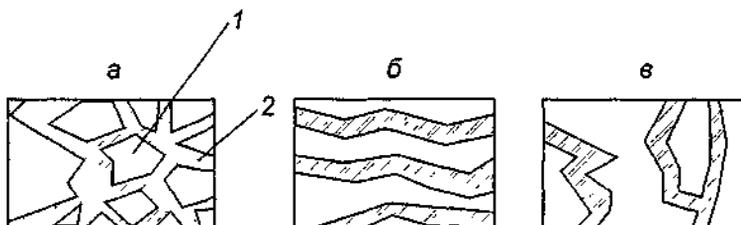


Рис. III.2.4 Модели структуры межзеренной фазы.
1 — зерно, 2 — межзеренная фаза.

Если представить [21], что образец составлен из кубических зерен, разделенных прослойками (рис. III.2.5, а), то эквивалентная электрическая схема имеет вид, показанный на рис. III.2.5, б. В поликристаллических ТЭЛ плохопроводящие зерна обычно разделены плохопроводящими слоями, так что $R_k \gg R_g$. Тогда эквивалентная схема упрощается и принимает вид, представленный на рис. III.2.5, в. При малой толщине прослоек, как можно показать, эффективная проводимость образца определяется следующим соотношением:

$$\sigma_{\parallel}^* = (\sigma_g \sigma_{gb}) / (\sigma_g + \sigma_{gb}),$$

где σ_g — объемная проводимость зерен; σ_{gb} — проводимость прослоек.

Анализ многокомпонентных смесей может быть осуществлен двумя путями [11, 12]: во-первых, одновременным учетом электропроводности и концентрации всех компонент многокомпонентной системы, во-вторых, сведением структуры многокомпонентной смеси к структуре двухкомпонентной, проводимость которой находится по известным формулам.

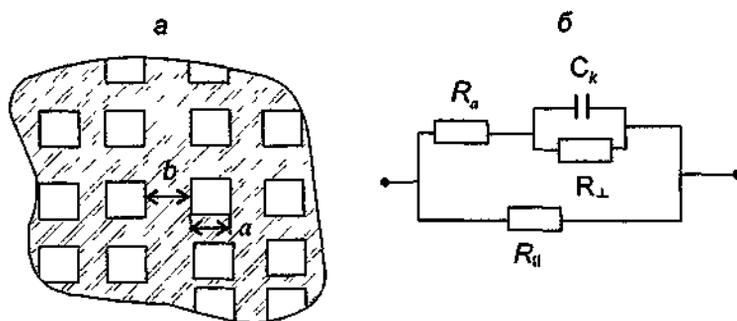
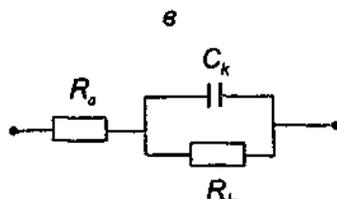


Рис 3.25 Простейшая модель керамики из зерен кубической фазы с межзеренными прослойками (а) и эквивалентные электрические схемы (б, в)

R_0 — общее сопротивление зерен, $R_{||}$ и R_{\perp} — сопротивления прослоек, параллельных и перпендикулярных направлению тока, C_k — общая емкость межзеренных контактов



При решении задачи первым способом расчетные формулы сильно усложняются и редко применяются для систем с числом компонент, превышающим три. При использовании второго подхода последовательно рассматриваются пары компонент, определяются их эффективные концентрации и проводимость, затем опять рассматривается бинарная смесь со связующей компонентой с найденными эффективными характеристиками, и процесс повторяется снова

Особый класс статистических гетерогенных систем представляют поликристаллические материалы, причинами неоднородности проводимости которых, помимо различия в свойствах фазовых составляющих, являются анизотропия отдельных зерен поликристалла и различие в их кристаллографической ориентации.

Следует подчеркнуть, что проводимость поликристаллических образцов может отличаться от проводимости монокристалла даже в случае отсутствия прослоек между отдельными зернами. Рассмотрим, например, поликристаллический материал, состоящий преимущественно из кристаллитов сферической формы с анизотропными характеристиками, т.е. их проводимость описывается тензором второго ранга σ . Пусть кристаллиты разупорядочены (т.е. главные оси σ не ориентированы), тогда σ^* является скаляром. Как было показано в ряде работ (см., например [22, 23]), эффективная проводимость $\sigma_{эфф}$ образца заключена между минимальным и максимальными значениями

$$\left\{ \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} + \frac{1}{\sigma_3} \right) \right\}^{-1} < \sigma^* < \frac{1}{3} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3), \quad (8)$$

где σ_1, σ_2 и σ_3 — главные значения тензора проводимости монокристалла. Правая часть формулы (8) отвечает модели материала с параллельным соединением структурных элементов, а левая относится к модели последовательно соединенных кристаллитов.

Эффективное значение проводимости для тригональных, тетрагональных и гексагональных поликристаллов имеет вид

$$\sigma^* = \frac{1}{2} \left(\frac{2\sigma_1 + \sigma_3}{3} + \frac{3\sigma_1\sigma_3}{2\sigma_3 + \sigma_1} \right).$$

Ряд более сложных случаев рассмотрен в [12].

2.5. Модели теории протекания

Из рассмотрения рис. П.2.2 следует, что при увеличении концентрации неосновной фазы все больше становится межзеренных контактов. Существует критическая величина объемной концентрации второй фазы, когда зерна образуют непрерывную пространственную конструкцию (кластер), которая “пронизывает” весь объем матрицы. Такой геометрический фазовый переход от малых изолированных кластеров к “бесконечному кластеру” называется переходом протекания, или перколяционным переходом. В результате перколяции может наблюдаться изменение макроскопических физических свойств гетерогенной системы, особенно явное, если индивидуальные характеристики отдельных фаз были существенно различными.

Теория перколяции позволяет определить поведение системы в районе перехода металл–изолятор или проводник–плохой проводник. Строго говоря, эта теория применима для двухфазной системы, если одна из фаз является непроводящей. Хотя теория протекания была развита для моделей регулярных решеток (т.е. дискретных структур), она широко используется для описания свойств непрерывных систем, таких как смеси металл–керамика или графит–полимер [24–26].

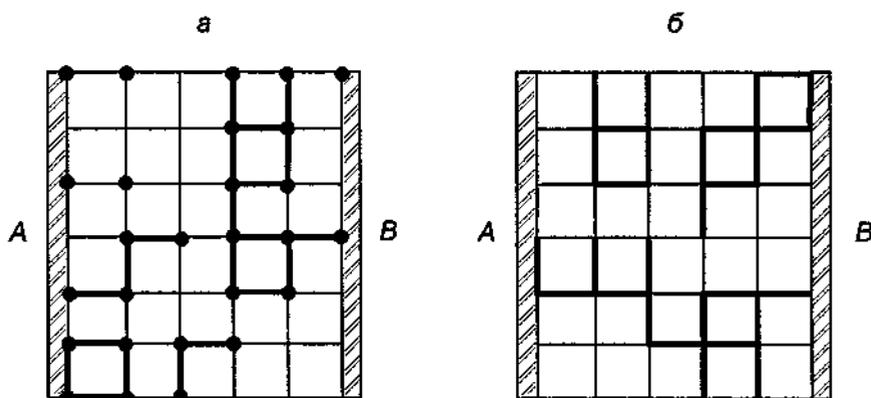


Рис. III.2.6. Примеры решеточных кластеров, построенных из узлов (а) и связей (б).

В простейших перколяционных моделях рассматриваются решетки, построенные либо только из узлов (рис. III.2.6, а), либо только из связей (рис. III.2.6, б) (т.е. из линий, соединяющих узлы). Будем считать, что связи являются проводящими. При малой концентрации (x) узлов (или связей) такие узлы (или связи) существуют поодиночке или сливаются в небольшие образования — кластеры. По мере возрастания x кластеры усложняются и “разрастаются”, занимая все большее пространство, но средний размер кластера монотонно возрастает с увеличением x . Когда концентрация приближается к некоторому критическому значению x_c , кластеры сливаются друг с другом и образуется “бесконечный” кластер, который “пронизывает” всю систему и замыкает границы материала. Таким образом, в системе существует по крайней мере одна связанная цепочка из узлов (или связей), соединяющая плоскости А и В (рис. III.2.6), поэтому в системе становится возможным протекание электрического тока. Как было показано [24], при $x \rightarrow x_c$ средний размер кластера расходится. При $x > x_c$ существует один бесконечный кластер наряду со многими малыми, и по мере возрастания x бесконечный кластер быстро увеличивается за счет поглощения малых кластеров. Вероятность образования (p) бесконечных цепей из узлов (или связей), случайно

распределенных в решетке, отлична от нуля лишь после достижения критической концентрации x_c (порога перколяции) и представляет собой ни что иное как часть объема системы, в котором возможна проводимость на постоянном токе. Величина p сразу после порога перколяции быстро возрастает от нуля по степенному закону:

$$p(x) \sim (x - x_c)^s.$$

Здесь x_c и s зависят от типа конкретной модели; в табл. 2 приведены эти величины для кристаллических решеток разного типа.

Таблица 2 Критические параметры перколяционных моделей

Решетка	x_c , модель узлов	x_c , модель связей	Координационное число
ГЦК	0,119	0,198	12
ОЦК	0,179	0,245	8
Примит кубич	0,247	0,311	6
Гексагональная	0,388	0,428	4

Для реальных кристаллов величина порога перколяции отличается от приведенных в табл. 2. В кристаллах твердых растворов ZrO_2 —CaO и ZrO_2 — Y_2O_3 примесные катионы Ca^{2+} или Y^{3+} замещают катионы Zr^{4+} в кубической гранецентрированной подрешетке Zr и стабилизируют высокотемпературную фазу ZrO_2 . Однако в то же время примесные катионы экранируют влияние Zr^{4+} и O^{2-} , тем самым препятствуя совершению фазового перехода. Ниже некоторой критической концентрации x_c образуется лишь частично-стабилизированный кубический оксид циркония, а выше x_c — полностью стабилизированный. Порог перколяции определяется [27]

$$\text{для } Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x} \quad x_c = \frac{r_{Zr}^3 + 2r_O^3}{0,223a_c^3 + r_{Zr}^3 + r_O^3 - r_{Ca}^3}, \quad (9a)$$

$$\text{для } Zr_{1-2x}Y_{2x}O_{2-x} \quad x_c = \frac{r_{Zr}^3 + 2r_O^3}{0,446a_c^3 + r_{Zr}^3 + r_O^3 - r_Y^3}. \quad (96)$$

Здесь r_{Zr} , r_O , r_{Ca} , r_Y — ионные радиусы Zr, O, Ca и Y соответственно, a_c — постоянная решетки твердых растворов вблизи порога перколяции. Подставляя соответствующие значения в формулы (9a), (96), получаем $x_c = 0,165$ для системы ZrO_2 —CaO и $x_c = 0,084$ для системы ZrO_2 — Y_2O_3 , что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными

Представления модели о перколяции по узлам были перенесены и на непрерывную среду. Роль такой среды играет “разрешенный объем” Он приписывается каждому существующему (“разрешенному”) узлу и определяется как объем сферы с центром в данном узле и с радиусом, равным половине расстояния между ближайшими соседями. Величина x отвечает отношению суммы всех разрешенных объемов к объему всей системы (т.е. $x = m_2$ — объемной концентрации проводящей фазы), и величина порога перколяции в такой модели составляет $m_c = 0,16$. На практике порог перколяции двухфазных смесей с примерно равными размерами частиц варьируется от 0,14 до 0,16. Для смесей с разными размерами частиц m_c изменяется от 0,01 до 0,5 и выше. Это зависит от размера, формы и распределения частиц [12]

Для модели перекрывающихся сфер, распределенных случайным образом, значение m_c лежит в интервале 0,25–0,29. Показатель степени s варьируется главным образом в пределах от 1,65 до 2,0. Большие величины s наблюдаются в смесях, когда частицы проводящей фазы имеют сильную анизотропную геометрию.

Рассмотрим двухкомпонентную смесь, состоящую из основной фазы с объемным содержанием m_1 и проводимостью σ_1 и неосновной фазы (с величинами m_2 и σ_2). Пусть $\sigma_1 \ll \sigma_2$. Проводимость такой гетерогенной смеси может быть проанализирована для трех концентрационных областей:

а) для $m_2 > m_c$ (т.е. выше порога перколяции) проводящая фаза образует непрерывный кластер, и электропроводность описывается такими же зависимостями, как и вероятность перколяции:

$$\sigma \sim \sigma_2(m_2 - m_c)^t; \quad (10)$$

б) для $m_2 < m_c$ проводящая (вторая) фаза изолирована; в этом случае проводимость описывается также степенным законом [12].

$$\sigma \sim \sigma_1(m_c - m_2)^{-t}, \quad (11)$$

где показатель $t = 0,7-1,0$;

в) в узкой области, непосредственно примыкающей к порогу перколяции:

$$\sigma \sim \sigma_1^u \sigma_2^{1-u}, \quad (12)$$

где $u = s/(s + t)$

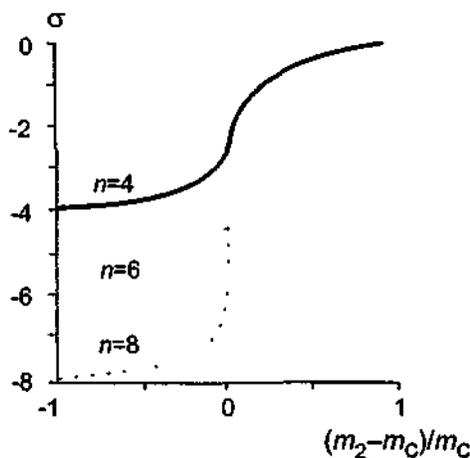


Рис. III.2.7 Проводимость гетерогенной смеси из основной фазы с объемным содержанием m_1 и проводимостью $\sigma_1 = 10^{-9}$ и неосновной фазы с параметрами m_2 и $\sigma_2 = 1$, рассчитанная по формулам (10)–(12) с $s = 0,8$, $t = 1,6$ [12]

На рис. III.2.7 в качестве иллюстрации показаны рассчитанные по формулам (10) — (12) значения проводимости двухфазных систем.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Kuo Ch-K, Yan Yi-M // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 236
- 2 Powers RW // J Mat Sci 1984 Vol 19, N3 P 753
- 3 Букин Н Г, Укше Е А, Москвина Е И, Укше А Е // Электрохимия 1985 Т 21, № 2 С 269
- 4 Badwal S P S, Hughes A E // J Eur Ceram Soc 1992 Vol 10 P 115

- 5 Wang D Y, Nowick A S // J Solid State Chem 1980 Vol 35, N 3 P 325
- 6 Ioffe A I, Inozemtzev M V, Lipilin A S e a // Phys Stat Sol (a) 1975 Vol 30, N 1 P 87
- 7 Keizer K, Burggraaf A J, De With G // J Mat Sci 1982 Vol 17, N 4 P 1095
- 8 Verkerk M J, Winnubst A J A, Burggraaf A J // J Mat Sci 1982 Vol 17, N 11 P 3113
- 9 Verkerk M J, Middelhuus B J, Burggraaf A J // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N 1 P 159
- 10 Guo X, Yuan R - Z // J Mat Sci Lett 1995 Vol 14, N 7 P 499
- 11 Дульнев Г Н, Заричняк Ю П Теплопроводность смесей и композиционных материалов Л, 1974
- 12 Nan C - W // Progress in material science 1993 Vol 37 P 1
- 13 Гельд П В, Митюшов Е А // Изв АН СССР Неорг материалы 1992 Т 28, № 8 С 1589
- 14 Landauer R // Electrical transport and optical properties of inhomogeneous media / Eds J C Garland, D B Tanner New York, 1978 P 2
- 15 Meredith R E, Tobias C W // Advances in electrochemistry and electrochemical engineering / Ed C W Tobias New York, 1962 Vol 2 P 15
- 16 McLachlan D S, Blaszkiewicz M, Newnham R E // J Amer Ceram Soc 1990 Vol 73, N 8 P 2187
- 17 Оделевский В И // Журн техн физики 1951 Т 21, № 7 С 678
- 18 Скороход В В // Инж - физ журн 1959 Т 2, № 8 С 51
- 19 Mizusaki J, Tsuchiya S, Waragai K e a // J Amer Ceram Soc 1996 Vol 79, N 1 P 109
- 20 Bhattacharyya A J, Tarafdar S, Middy T R // Solid State Ionics 1997 Vol 95, N 3/4 P 283
- 21 Перфильев М В, Иноземцев М В // Высокотемпературные электролиты Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР Вып 24 Свердловск, 1976 С 95
- 22 Molyneux J // J Math Phys 1970 Vol 11 P 1172
- 23 Schulgasser K // J Phys C Solid State Phys 1977 Vol 10 P 407
- 24 Kirkpatrick S // Rev Modern Phys 1973 Vol 45, N 4 P 574
- 25 Stauffer D Introduction to percolation theory London, 1985
- 26 Percolation processes and structures / Eds G Deutscher, R Zallen, J Adler Jerusalem, 1983
- 27 Nan C - W // Mat Sci Eng 1989 Vol B3, N 3 P L1

§ 3. Методы измерения ионной проводимости

Перенос тока в ТЭЛ может осуществляться двумя разными типами носителей заряда: ионами (катионами и анионами) и электронами (дырками). В процессе измерений находят полное сопротивление образца (включая сопротивления, обусловленные транспортом ионов и электронов) либо отдельные его компоненты. Все методы определения электропроводности можно разделить на две большие группы: требующие использования электродов и обходящиеся без них.

Контактные методы измерения ионной проводимости

3.1. Двухэлектродный метод

В большинстве случаев для измерений используют так называемые электрохимические ячейки (ЭХЯ), представляющие образец с электродами, обратимыми или блокирующими (инертными) по отношению к токопроводящим частицам. В связи с этим особое значение приобретает точный учет сопротивления гетерофазного контакта электрод/электролит (Z_k). Величина Z_k обуславливается поляризационными эффектами на границе и зависит от типа и материала электродов, способов приготовления измерительной ячейки и нанесения электродов, окружающей атмосферы, температуры и других факторов. Большой фактический материал по электродным материалам и конструкциям электродов можно найти в [1].

В двухэлектродном методе напряжение (постоянное или переменное) прикладывается к образцу, заключенному между двух электродов, и определяется сопротивление ЭХЯ. Эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) показана на рис. III 3.1, где Z_k — импеданс границы электрод/электролит, Z_0 — объемный импеданс образца



Рис III 3 1 Двухэлектродная ячейка (а) и ее ЭЭС (б)

При наложении постоянного напряжения необходимо следить, чтобы отсутствовал сдвиг фаз между током и напряжением, т.е. нужно использовать “омические” обратимые контакты. В случае изучения высокоомных образцов возникают проблемы, связанные с токами утечки, например, за счет поверхностной проводимости, что приводит к использованию охранных колец и т.п. [1]. Для образцов с малым сопротивлением основная сложность заключается в подборе обратимых электродов (см. гл. III, § 11).

После определения объемного активного сопротивления образца R_0 проводимость рассчитывается по формуле

$$\sigma = l/R_0S, \quad (1)$$

где l — расстояние между двумя параллельными электродами с равной площадью S . При выводе (1) считалось, что $l \ll \sqrt{S}$, в то время как в реальных экспериментах $l \approx \sqrt{S}$. Поэтому в [2,3] предложено учитывать геометрические размеры образца и выражение (1) записывать в виде

$$\sigma = (l/RS)(1 - l/a_1 - l/a_2)^{-2},$$

или

$$\sigma = (1/R)[S/l + 0,622(a_1 + a_2 - 2l)]^{-1},$$

где a_1 и a_2 — размеры прямоугольного электрода. При типичных размерах кристалла $3 \times 3 \times 1$ мм³ поправки могут составлять до 30%.

Многочисленные случаи расчета поправочных множителей при определении сопротивлений образцов различной геометрии и с произвольным расположением контактов приведены в работе [4]

На постоянном токе, даже при условии использования чисто “омических” контактов, не удастся разделить объемное и электродное сопротивления при одном измерении. Поэтому изучается зависимость сопротивления от длины l (толщины) образца:

$$\rho = (R_2 - R_1)S/(l_2 - l_1).$$

Такое соотношение получается в предположении, что поляризационное (межфазное) сопротивление не зависит от l . Относительная погрешность определения ρ зависит в основном от погрешности измерения R , l и S .

На рис. III.3.2 показаны зависимости сопротивления ячеек от межэлектродного расстояния для различных ТЭЛ [5, 6].

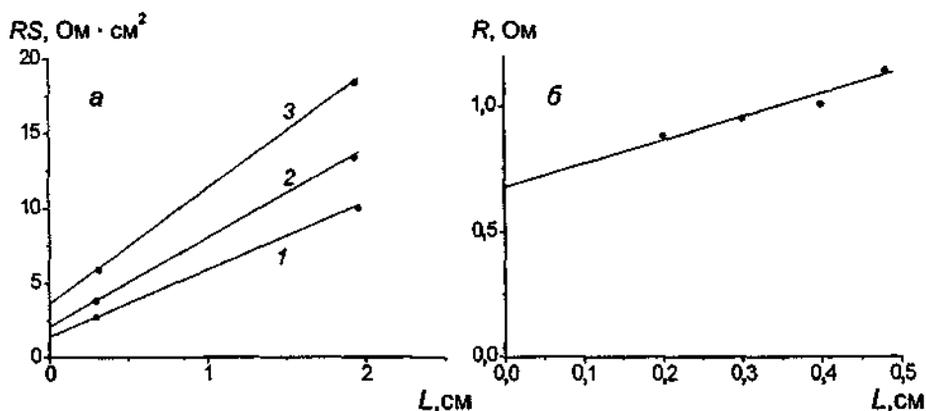


Рис III 3 2 Зависимости сопротивления ячейки от межэлектродного расстояния
 а — $\text{In}/\text{Na}_{4.9}\text{Y}_{0.45}\text{Gd}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}\text{Si}_4\text{O}_{12}/\text{In}$ при 407°C (1), 349°C (2) и 290°C (3) (по данным [6]), б —
 $\text{Cu}/\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}/\text{Cu}$ при 200°C (по данным [5])

На практике двухэлектродные ячейки чаще используют для измерений на переменном токе; ввиду широкого распространения переменноточковые методы будут рассмотрены в отдельном разделе “импедансная спектроскопия” (§ 10 гл. III).

3.2. Трехэлектродный метод

Трехэлектродная схема (рис. III.3.3) используется для измерения как истинного объемного сопротивления (схема с охраняемым кольцом), так и поверхностного сопротивления образца [7]. Сущность метода заключается в измерении токов, проходящих через образец или по поверхности образца при приложении к нему электрического напряжения. В первом случае (рис. III.3.3, а) охранное кольцо, как и экран провода, соединено с одним из полюсов источника батареи. Таким образом, поверхностный ток от электрода 1 к электроду 3 не дает вклад в измеряемый амперметром ток. Поверхностное сопротивление может быть измерено при ином подключении электродов, как показано на рис. III.3.3, б. Поверхностный ток течет от электрода 2 к охранному кольцу 3 и проходит через гальванометр, тогда как ток, протекающий через объем образца, минует цепь гальванометра. Сопротивление поверхности образца между электродами 2 и 3 можно найти из соотношения

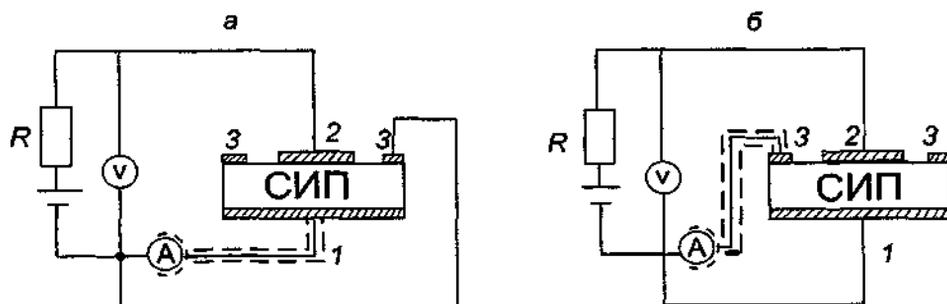


Рис III 3 3 Электрические трехэлектродные схемы для измерения объемного сопротивления (схема с охраняемым кольцом) (а) и поверхностного сопротивления образца (б)
 1, 2 — электроды, 3 — кольцевой электрод А — амперметр, V — вольтметр

$$R_{\text{пов}} = \rho_{\text{пов}} [0,5(D_3 - D_2)] / \pi D,$$

где $\rho_{\text{пов}}$ — удельное сопротивление материала; D_2 — внешний диаметр электрода 2; D_3 — внутренний диаметр охранного кольца; $D = (D_2 + D_3)/2$. Конструкция держателя образца с очень малым зазором между основным электродом и охранным кольцом приведена в [8]. Метод одновременного измерения объемной и поверхностной проводимости при использовании трех электродов на одной плоскости образца описан в [9].

3.3. Четырехэлектродный (зондовый) метод

Для того чтобы элиминировать эффекты электродного сопротивления, используют 4-зондовый метод, схематически показанный на рис. III.3.4. Ток пропускается между двумя внешними “токовыми” электродами, а сопротивление рассчитывается по измеренным току и напряжению между внутренними “потенциальными” зондами. Как видно из рис. III.3.4, измеренное сопротивление будет омическим (хотя следует отметить, что для успешной реализации метода нужно использовать минимальные токи). Конструкции некоторых держателей образцов с разной геометрией приведены в [10–12]. Ограниченное использование 4-зондового метода связано с необходимостью иметь образец заданной конфигурации и сложностью образования точечных электродов-зондов. При использовании протяженных потенциальных электродов в отличие от точечных зондов, применяемых при измерении электронной проводимости, нет однозначного общепринятого способа определения эффективного межэлектродного расстояния [5, 6]. Считать, что потенциальный электрод полностью закорачивает соответствующую часть пластины, и учитывать в расчетах расстояние между ближайшими кромками электродов можно, очевидно, лишь тогда, когда толщина пластины намного меньше ширины электрода. Наоборот, когда она намного больше, правильнее брать расстояние между серединами электродов. Иногда используют [6] промежуточный вариант

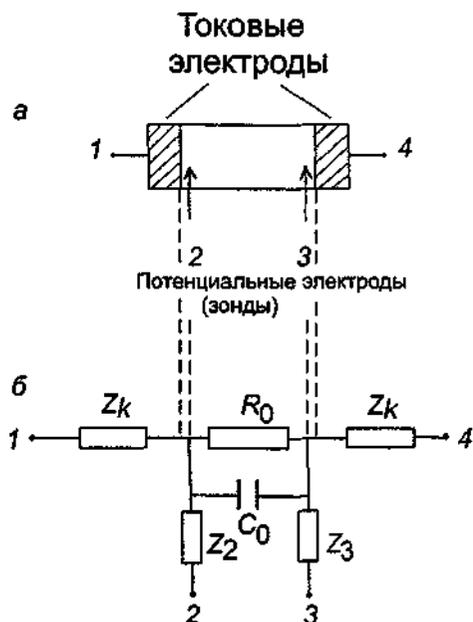


Рис III 3 4 Четырехэлектродная ячейка (а) и ее ЭЭС (б)

R_0, C_0 — сопротивление и емкость образца между зондами 2 и 3, Z_2, Z_3 — импеданс потенциальных зондов

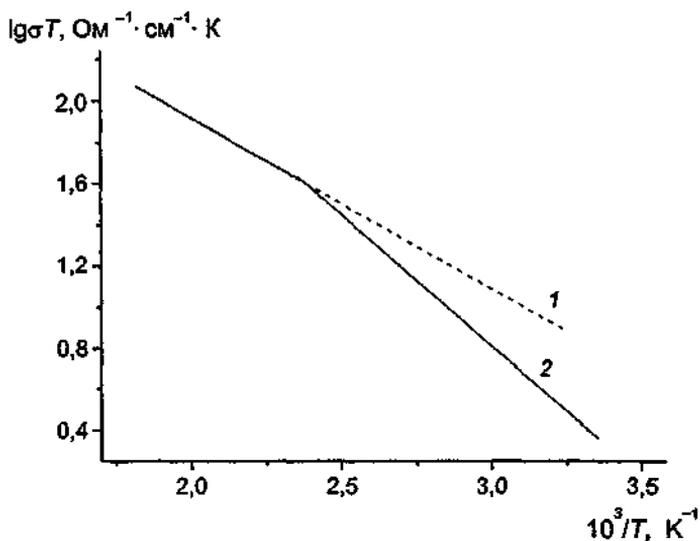


Рис. III 3 5 Проводимость Na-β-глинозема.
1 — 4-зондовый метод,
2 — 2-зондовый метод, измерения на частоте 10 кГц (по данным [12])

определения величины межэлектродного расстояния: включение в нее по четверти ширины каждого электрода. В ряде работ [5, 6, 13] применение описанного метода оказалось успешным. На рис. III.3.5 приведены результаты измерений проводимости монокристаллов Na-β-глинозема различными методами [12], которые указывают, что 4-зондовый метод измерений на постоянном токе имеет неоспоримое преимущество перед 2-зондовым с использованием переменного тока низкой частоты.

Усовершенствованный метод Ван-дер-Пува [14, 15] позволяет определить удельное сопротивление образцов произвольной формы. Пусть 1, 2, 3 и 4 — точечные обратимые контакты на поверхности образца толщиной d , как показано на рис. III.3.6. Тогда удельное сопротивление ρ будет

$$\rho = (\pi d/2 \ln 2)(R_{12,43} + R_{23,14})f,$$

где сопротивление $R_{12,43} = V_{12}/I_{43}$; V_{12} — напряжение, приложенное между точками 1 и 2; I_{43} — ток, проходящий в цепи, соединяющей точки 4 и 3 (порядок подключения точек играет важную роль!); $R_{23,14} = V_{23}/I_{14}$. Коэффициент f может быть рассчитан для разных конфигураций точек и примерно равен 1. Описанным методом было измерено сопротивление образцов из Li^+ - Na^+ -β-глинозема (керамика) [16], $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{AsO}_4$ (стекло) [14], $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ (полимер) [15], стабилизированного ZrO_2 (керамика) [15].

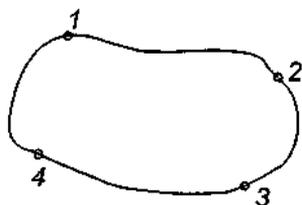


Рис. III 3 6 Четырехэлектродная схема измерения сопротивления методом Ван-дер-Пува
Объяснение в тексте

Полностью автоматизированная установка для измерения проводимости ТЭЛ на постоянном токе 4-зондовым методом описана в [17], а в диапазоне частот $10\text{--}10^6$ Гц — в статье Орлюкаса с сотр.

[18]. Для увеличения входного сопротивления (до 10^{12} Ом) анализаторов частотных характеристик фирмы Solartrop использовали [19] предусилители; Фавиле и Брайтер [20] разработали специальный предусилитель, позволяющий проводить измерения материалов с очень большим сопротивлением (до 10^{13} Ом) в диапазоне частот от 1 до 10^5 Гц. В [21] описан 4-зондовый мост переменного тока для измерений образцов с сопротивлением меньше 10 Ом. Для измерений сопротивлений в очень широком интервале значений (от 10^{-6} до 10^8 Ом·см) и при температурах от 86 до 700 К был разработан комплекс аппаратуры [22, 23], также реализующий 4-зондовый метод.

Погрешности при измерениях 4-зондовым методом возникают из-за невозможности изготовления идеальных "точечных" контактов, недостаточно высокого входного сопротивления измерительного вольтметра, неравномерного теплоотода с поверхности образца через контакты и возникновения термоЭДС и т.п. На практике систематическая погрешность определения электропроводности 4-электродным методом может быть доведена приблизительно до 5%.

3.4. Многоэлектродный метод

Многоэлектродный метод (с числом электродов более 4) часто применяется при исследовании пленочных образцов ТЭЛ при изготовлении ячеек планарной конструкции (рис. III.3.7). Проводя измерения сопротивления на фиксированной частоте переменного

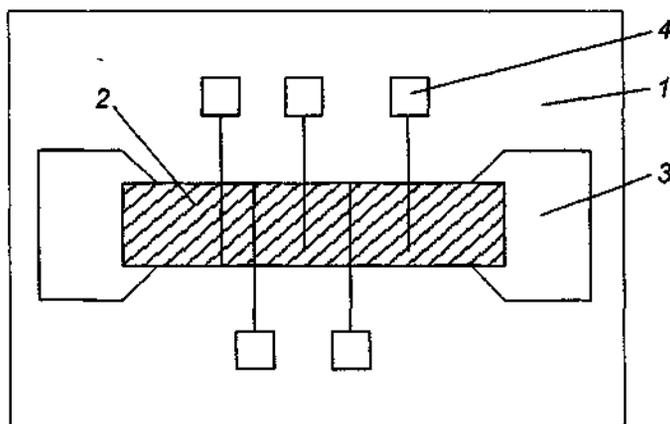


Рис III 3.7. Планарная многоэлектродная ячейка.

1 — подложка; 2 — электролит, 3 — токовые электроды, 4 — потенциальные электроды (зонды)

тока при использовании различного числа секций образца (т.е. фактически варьируя расстояние между электродами), можно графически из зависимости $R(l)$ исключить сопротивление контакта и определить истинное "объемное" значение проводимости.

3.5. Измерения с помощью теплового шума

Как известно, броуновское движение носителей заряда должно приводить к возникновению флуктуирующей ЭДС между концами любого сопротивления R при тепловом равновесии. Энергетический спектр флуктуаций был вычислен Найквистом и является универсальной функцией сопротивления, температуры и частоты [24]. Иными словами, на любом сопротивлении R при температуре T существует шумовое напряжение U со средним квадратом в частотном диапазоне Δf :

$$\langle U^2 \rangle = 4kTR\Delta f.$$

Например, при $R = 10^6$ Ом, $\Delta f = 10^6$ Гц и $T = 293$ К среднеквадратичное напряжение шумов будет чуть больше 100 мкВ

Напряжение шумов на зажимах комплексного сопротивления определяется значением его действительной части. Чисто реактивные сопротивления (без потерь) не генерируют тепловой шум, так как

тепловое равновесие с окружающей средой для реактивных сопротивлений не имеет физического смысла.

В работе Джонсона с соавторами [25] была показана возможность использования шумовых измерений непосредственно для определения проводимости $RbAg_4I_5$.

Шумы, возникающие на межфазных границах электрод/электролит (как омических, так и необратимых), могут быть применены для анализа электрохимических процессов на электродах [26–28]. В этих же работах были изучены флуктуационные шумы, возникающие при протекании малых токов через монокристаллический $Na-\beta-Al_2O_3$, керамику $Na(Ag,Pb)-\beta''-Al_2O_3$ и NASICON.

3.6. Бесконтактные методы измерения проводимости

Выше были рассмотрены методы измерения σ с применением внешних контактов. Было отмечено, что поляризационные эффекты на межфазных границах электрод/электролит приводят к серьезным трудностям при определении истинного объемного сопротивления образца. Они полностью снимаются при использовании бесконтактных методов.

Все бесконтактные методы измерения проводимости основаны на наведении вихревых токов в образце при изменении магнитного поля. Для исследования электропроводности ТЭЛ использовали разные методы: 1) во вращающемся магнитном поле, 2) введение образца в катушку индуктивности.

Метод измерения σ во вращающемся магнитном поле основан на измерении величины момента сил, действующих на проводящий кристалл, помещенный в магнитное поле. При этом в образце появляются индуцированные вихревые электрические токи, амплитуда которых зависит от электропроводности образца. В свою очередь, возникающий ток взаимодействует с магнитным током и вызывает крутящий момент, который можно зафиксировать. Момент сил, действующий на проводящее сферическое тело, помещенное во вращающееся магнитное поле, был рассчитан Герцем еще в начале XIX в. В случае образцов произвольной геометрии расчет значительно усложняется [29], однако размеры образца необходимо выбирать таким образом, чтобы можно было пренебречь влиянием эффекта самоиндукции (образцы объемом 1–1,5 см³ удовлетворяют этому условию [29]).

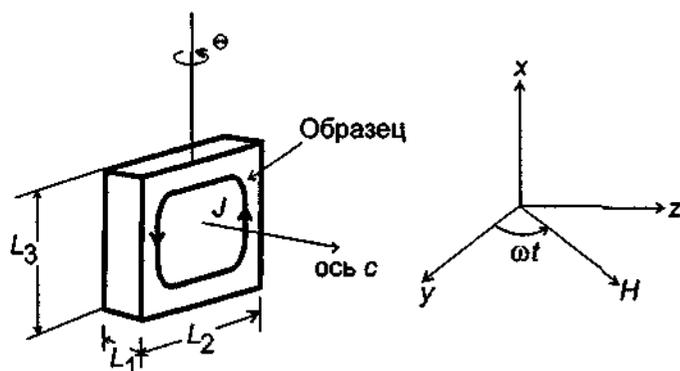


Рис III 3 8 Схема измерений сопротивления образца, помещенного во вращающееся магнитное поле с частотой ω в узлоплоскости

Для образца в виде пластины (рис. III.3.8) проводимость может быть вычислена по формуле [30]

$$\sigma = K[(\theta 4\pi c^2 \rho) / (v H^2 \tau^2)] \left[1 + \left(\frac{L_1}{L_2} \right)^2 \right],$$

где ρ — плотность образца; c — скорость света; $\nu = \omega/2\pi$ — угловая скорость вращения магнитного поля напряженностью H ; θ — угол закручивания образца; τ — период колебаний торсионного маятника; L_1 и L_2 — размеры образца. Коэффициент K зависит от соотношения L_1 , L_2 и L_3 и может быть рассчитан.

Указанный метод был использован для измерения σ в $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [30]; полученные результаты ($\sigma = 0,022 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 25°C и $E_{\text{от}} = 0,16 \text{ эВ}$) хорошо согласуются с данными измерений обычными методиками.

В методах, основанных на регистрации изменения импеданса катушки индуктивности при внесении в нее образца, высокочастотное магнитное поле катушки взаимодействует с исследуемым образцом. При этом происходит изменение комплексного сопротивления катушки индуктивности, которое связано с проводимостью материала образца.

Мостовая измерительная схема, использованная в работах [31, 32], состояла (рис. III.3.9) из измерительной катушки M_1 , компенсирующей катушки M_2 , катушки переменной

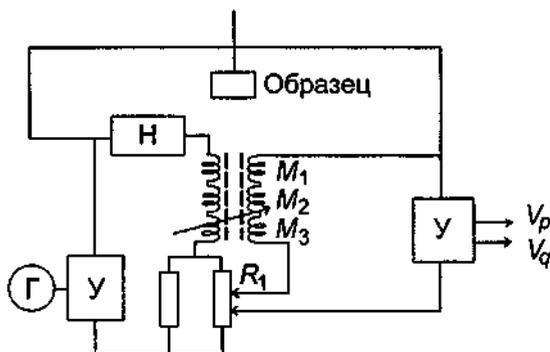


Рис III 3 9 Схема измерительной системы

Г — генератор, У — усилитель, Н — измеритель магнитного поля. Объяснение в тексте

взаимоиндуктивности M_3 и потенциометра R_1 . Образец перемещается вдоль оси катушки M_1 с постоянной скоростью, а катушка M_3 и потенциометр R_1 используются для уравнивания моста. Система сконструирована таким образом, что в отсутствие образца во вторичной катушке выходной сигнал равен нулю. При внесении в катушку образца индуцируется сигнал разбаланса, который пропорционален длине образца, амплитуде и частоте магнитного поля H_0 и f [31]. Синфазную (V_p) и квадратурную (V_q) составляющие выходного напряжения разбаланса можно записать (для цилиндрического образца длиной l и радиусом r) в виде

$$V_p = 4\pi G \chi_0 r^2 l f H_0$$

и

$$V_q = (\pi \mu_0 G \sigma r^4 l f_0^2 H_0) / 4,$$

где G — геометрический фактор; χ_0 — магнитная восприимчивость материала; μ_0 — магнитная проницаемость вакуума; σ — ионная проводимость материала.

Для определения геометрического множителя G производится калибровка измерительной ячейки с использованием стандартного образца. После этого электропроводность может быть определена из измерений квадратурной составляющей выходного напряжения. Разработанный метод успешно применялся для исследования AgI и RbAg_4I_5 [31, 32].

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 *Electrical conductivity in ceramics and glass* Pt A / Ed N M Tallan New York, 1974
- 2 *Gabra J D* // *Nuovo Cimento D* 1990 Vol 12D, N 10 P 1379
- 3 *Tallon J L, Robinson W H, Smedley S I* // *J Phys C Solid State Phys* 1977 Vol 10 P L579
- 4 *Stephens A E, Mackey M J, Sybert J R* // *J Appl Phys* 1971 Vol 42, N 7 P 2592
- 5 *Warner T E, Edwards P P, Timms W C, Fray D J* // *J Solid State Chem* 1992 Vol 98, N 2 P 415
- 6 *Наббаний В Б, Медведева Л И, Судоргин Н Г, Медведев Б С* // *Электрохимия* 1993 Т 29, № 11 С 1380
- 7 *Луцкейкин Г А* Методы исследования электрических свойств полимеров М, 1988
- 8 *Collins R E, French O K* // *Rev Sci Instrum* 1980 Vol 51, N 4 P 547
- 9 *Migliorato P, Parisi V* // *J Appl Phys Lett* 1984 Vol 44, N 2 P 225
- 10 *Coleman L B* // *Rev Sci Instrum* 1975 Vol 46, N 8 P 1125
- 11 *Метелца Л М, Сабо Е П, Цвейба Г Г* // *Приборы и техника эксперимента*. 1984 № 4 С 225
- 12 *Fielder W L, Kautz H E, Fordyce J S, Singer J* // *J Electrochem Soc* 1975 Vol 122, N 4 P 528
- 13 *Bruce P G, Evans J, Vincent C A* // *Solid State Ionics* 1987 Vol 25, N 4 P 255
- 14 *Van der Pauw L* // *Philips Res Rep* 1958 Vol 13 P 1
- 15 *Van Herle J, McEroy A J, Ravindranathan Thampi K* // *J Mat Sci* 1994 Vol 29, N 4 P 3691
- 16 *Green M, Kang K* // *Solid State Ionics* 1982 Vol 6, N 1 P 29
- 17 *Badwal S P S, Sclacchi F T, Ho D V* // *J Appl Electrochem* 1991 Vol 21, N 8 P 721
- 18 *Орлюкас А С, Кеженис А П, Мукученис В Ф, Вайткус Р А* // *Электрохимия* 1987 Т 23, № 1 С 98
- 19 *Bentzen J J, Andersen N H, Poulsen F W* et al // *Solid State Ionics* 1988 Vol 28/30, pt I P 550
- 20 *Fafilek G, Breiter M W* // *J Electroanal Chem* 1997 Vol 430, N 1/2 P 269
- 21 *Friauf R J* // *Fast ion transport in solids* / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 181
- 22 *Kokabi H R, Provost J, Desgardin G* // *Rev Sci Instrum* 1980 Vol 51, N 4 P 547
- 23 *Kokabi H R, Provost J, Desgardin G* // *Rev Sci Instrum* 1993 Vol 64, N 6 P 1549
- 24 *Robinson F N H* *Noise and fluctuation* Oxford, 1974
- 25 *Johnson P J, Clark C D, Arfus R G C* // *J Phys D Appl Phys* 1986 Vol 19, N 5 P 835
- 26 *Brophy J J, Smith S W* // *J Appl Phys* 1984 Vol 56, N 3 P 801
- 27 *Brophy J J* // *J Appl Phys* 1987 Vol 61, N 2 P 581
- 28 *Kuo C K, Brophy J J* // *Solid State Ionics* 1988 Vol 26, N 1 P 37
- 29 *Глазов В М, Вобст М, Тимошенко В И* Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников М, 1989
- 30 *Strom U, Taylor P C* // *J Appl Phys* 1979 Vol 50 P 5761
- 31 *Ishida T, Monden K, Nakada I* // *Rev Sci Instrum* 1986 Vol 57 P 3081
- 32 *Ishida T, Nakada I, Koike M* // *Rev Sci Instrum* 1987 Vol 58 P 1311

§ 4. Диффузия в ионных кристаллах

Диффузия собственных и примесных дефектов определяет ряд кинетических процессов, протекающих в твердых телах, — реакции в твердой фазе, процессы окисления, выделения, отжига, холодного спекания, распад пересыщенных твердых растворов, возникновение скрытого фотографического изображения, скорость обмена в гетерогенных системах и многие другие. Изучение само- и гетеродиффузии связано самым тесным образом с исследованием явлений разупорядочения кристаллической решетки и дает возможность получить необходимую информацию о кинетических параметрах, характеризующих процессы образования и миграции дефектов в анализируемых материалах [1–6].

В основе диффузии лежит макроскопическое перемещение вещества, которое является результатом большого числа скачков атомов или ионов на малые расстояния между различными равновесными положениями в решетке. Впервые количественный метод расчета диффузии предложен Фиком, использовавшим ранее известные уравнения теплопроводности.

Для нестационарного состояния потока легко выводится второй закон Фика: $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$,

где D — коэффициент диффузии, c — концентрация диффундирующего вещества, x — координата движения. Это уравнение описывает процесс накопления диффундирующего вещества в различных точках среды как функцию времени. Соответствующие дифференциальные уравнения второго закона Фика для случаев диффузии в бесконечное, полубесконечное и конечное твердое тело, для диффузии в поле внешних сил и т.д. приведены во многих монографиях [1–3].

В теории диффузии существуют два подхода — атомистический и континуальный, в последнем пренебрегают атомной природой диффузионных процессов и диффундирующее вещество рассматривается как непрерывная среда. Континуальное описание позволяет получить общие соотношения, связывающие диффузионные потоки и термодинамические движущие силы, т.е. устанавливается непосредственная связь между начальным и конечным состояниями.

Атомистический подход, нашедший большее распространение, дает возможность установить связь как между макроскопическими величинами, т.е. с точки зрения теории абсолютных скоростей реакций Эйринга, так и в динамических вариантах теории в гармоническом и ангармоническом приближениях [1]. Зинер, развивая теорию абсолютных скоростей реакций Эйринга, представлял процесс диффузии как движение атома через потенциальный барьер, показав, что средняя частота скачков атома связана с его массой m соотношением $\nu \sim m^{-1/2}$ [7]. В этой модели элементарный акт диффузии осуществляется единственной частицей, выполняющей непосредственно скачок, при этом участие кристаллической решетки не рассматривается. Допускается также, что на вершине потенциального барьера существует активированное состояние, время жизни которого достаточно велико, чтобы определить его термодинамические свойства. Необратимость диффузии объясняется тем, что при прохождении потенциального барьера атом теряет большую часть своей энергии до того, как он смог бы пересечь его в обратном направлении. Некоторые авторы предлагают рассматривать необратимость диффузии как следствие негармонических взаимодействий нормальных мод матрицы и движущейся частицы [1–3].

Участие в активированном комплексе ближайших соседей мигрирующего атома заставляет считать, что частота скачков атомов пропорциональна $m^{*-1/2}$, где m^* — эффективная масса всей конфигурации. Некоторые авторы [1] использовали динамическую модель и учитывали участие решетки в седловой конфигурации. Согласно их мнению, основанному на теории мономолекулярных реакций Слетера, скачок диффундирующего атома является следствием флуктуаций его энергии и момента количества движения, происходящих в результате тепловых колебаний. При этом вводится понятие координаты реакции, учитывающей смещение мигрирующих и барьерных атомов, и предполагается, что скачок происходит всякий раз, когда координата реакции превосходит некую критическую величину. Таким образом, основным допущением динамической теории служит предположение о том, что для совершения скачка необходим определенный тип флуктуации координаты реакции, определяемой геометрией решетки.

Если макроскопический смысл коэффициента диффузии D раскрывается из известных законов Фика, то микроскопический для случая изотропной среды — из соотношения Эйнштейна $D = \langle R^2 \rangle / 6t$ (где $\langle R^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение за время t). Рассматривая перемещение диффундирующего атома в простой кубической решетке, можно написать

$$\langle R^2 \rangle = va^2t + \langle 2 \sum_{j,k} (a_j a_k) \rangle, \quad (1)$$

где a , — элементарное смещение; $(a_j a_k)$ — скалярное произведение векторов, $a = |a|$.

В случае диффузии меченого атома последний проделывает путь, в котором каждый последующий скачок коррелирован с предыдущим и только часть скачков приводит к случайной диффузии. Таким образом, легко понять, что член $\langle 2 \sum_{j,k} (a_j a_k) \rangle$, входящий в урав-

нение (1), равен нулю при хаотическом движении, а в общем случае отличается от нуля.

Введем понятие коэффициента корреляции f , равного доле скачков, вносящих эффективный вклад в хаотическую диффузию: $w_{эфф} = fv$. Тогда для реального коэффициента самодиффузии можно записать

$$D_i = w_{эфф} a^2 t = fva^2 t. \quad (2)$$

Корреляционный множитель f (который часто называют коэффициентом Хейвена) входит также в выражение $D_i = fD_{случ}$, где $D_{случ}$ — коэффициент диффузии в предположении пространственной независимости последовательных диффузионных скачков.

Для самодиффузии (диффузии собственных атомов) в кристаллах фактор корреляции является чисто геометрическим коэффициентом, зависящим только от механизма диффузии и типа кристаллической структуры матрицы [8, 9].

Для более детального ознакомления с теорией корреляционных процессов в диффузии можно предложить обзоры [2, 10]. Очевидно, что экспериментальное определение значения фактора корреляции может помочь в установлении элементарного механизма процесса диффузии.

В зависимости от типа элементарного скачка, который переводит атом или ион из одного равновесного положения в другое, можно представить ряд возможных механизмов диффузии. Это прежде всего механизмы обмена атомов местами, кольцевой, междоузельный, краудинный, вакансионный, дивакансионный, релаксационный, диффузии по границам зерен и по дислокационным трубкам, диффузии по поверхности.

Широкие исследования само- и гетеродиффузии в большом числе твердофазных материалов подтверждают, что все перечисленные выше механизмы диффузии реализуются в тех или иных системах [3].

Экспериментальное изучение процессов диффузии (диффузии примесных атомов), как правило, выполняется с помощью радиоактивных изотопов. Для определения коэффициентов самодиффузии в твердых телах тонкий слой радиоактивных атомов наносят на торцевую поверхность образца путем электролитического осаждения, конденсации радиоактивных паров или осаждения радиоактивного вещества из раствора. Ввиду малой толщины этого слоя поглощением излучения в нем обычно можно пренебречь.

Функция распределения в диффузионной среде радиоактивных атомов, первоначально находившихся на поверхности тела в виде тонкого слоя, выражается формулой

$$c(x) = \frac{c_0 h}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right), \quad (3)$$

где $c(x)$ — концентрация радиоактивных атомов на расстоянии x от поверхности; D — коэффициент диффузии; t — время прогревания образца или время диффузии; $c_0 h$ — нормирующий множитель, равный общему числу активных атомов на единицу торцевой поверх-

ности цилиндра. Здесь c_0 — первоначальная концентрация радиоактивных атомов на поверхности, h — толщина нанесенного слоя. Формула (3) верна для случая диффузии в полупространстве, ограниченном бесконечной плоскостью.

Рассмотрим ряд конкретных методов определения коэффициентов диффузии собственных и примесных атомов и ионов в твердых телах. Наиболее широко распространенными способами являются методы секционирования и абсорбционный (поглощения излучения).

Метод секционирования заключается в том, что концентрация диффундирующих атомов на различных расстояниях от поверхности, на которую первоначально наносился радиоактивный индикатор, определяется по активности последовательно расположенных тонких слоев (секций), которые могут быть сняты путем срезания, состругивания, растворения, шлифования и т.п. Вычисление коэффициента диффузии производится по формуле (3), которую можно представить также в следующем виде:

$$\lg c = \left(-\frac{0,1086}{Dt} \right) x^2 + \text{const.} \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что при постоянном t зависимость $\lg c$ от x^2 должна выражаться прямой линией, наклон которой является простой функцией D . Метод секционирования допускает снятие слоев толщиной порядка 1 мкм. Легко оценить нижний предел измерения на основе общезвестного соотношения $\langle x^2 \rangle = 2Dt$. Разумным можно считать $t_{\text{макс}} \cong 5 \cdot 10^5$ с, а в качестве $\langle x^2 \rangle$ принять квадрат толщины трех снятых слоев, т.е. $\langle x^2 \rangle \cong 10 \text{ мкм}^2 = 10^{-7} \text{ см}^2$. Отсюда следует $D_{\text{мин}} \cong 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. При очень больших усилиях можно попытаться уменьшить толщину слоев до 0,3–0,1 мкм, т.е. снизить нижний предел измерения D примерно до $10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$.

Рассмотренные соотношения справедливы, если толщина слоя индикатора, нанесенного на поверхность образца, чрезвычайно мала. В идеальном случае она должна быть такова, чтобы к любому моменту времени $t > 0$ все частицы диффундирующего вещества внедрились в образец. Практически это условие выполняется при толщине наносимого на поверхность слоя в несколько микрон. При значительно больших толщинах слоя или при плохой растворимости вещества в материале образца, что возможно в случае гетеродиффузии, абсолютное большинство атомов диффузанта может остаться на поверхности в течение всего опыта. Такой случай представляет собой диффузию из постоянного источника и описывается уравнением

$$c(x, t) = c_0 \left[1 - \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (5)$$

Здесь $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z e^{-\frac{x^2}{2}} dx$, $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$. Иначе говоря, $\Phi(z)$ — интеграл вероятностей, значения которого даны в таблицах [2].

Метод секционирования позволяет использовать все виды радиоактивного излучения, включая γ -излучение. Он надежен, доступен и приводит к среднеквадратичным ошибкам порядка 3–5%.

Абсорбционный метод основан на изучении поглощения диффузионной средой радиоактивного излучения (как α -, так и β -излучения) диффундирующих атомов, что дает возможность судить о глубине их проникновения. В зависимости от характера излучения, испускаемого радиоактивным изотопом, измерение активности и расчет коэффициента диффузии производят различными способами [3]. Абсорбционный метод используется в тех случаях, когда разрушение исследуемого вещества нежелательно.

В последние десятилетия техника диффузионных измерений получила новый стимул в изучении ядерных материалов — особенно керамических тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), т.е. оксидов, карбидов и тому подобных соединений урана и плутония [11]. Реакторные ТВЭЛы должны работать долго при высокой температуре, а их механические свойства, геометрические размеры и форма существенно определяются диффузионными процес-

сами. В подобных случаях времяопределяющим фактором является диффузия металлических атомов или ионов, так как последние обладают сравнительно малой подвижностью.

Меченые атомы металла — индикаторы, используемые в этих исследованиях, обычно претерпевают α -распад (U^{233} , Pu^{238} и т.п.). В таком случае свойства α -излучения позволяют развить бездеструкционный метод измерения величины D , который в то же время позволяет измерить значение $D_{\text{мин}}$, значительно меньшее получаемых обычными методами абсорбции и секционирования. Само собой разумеется, что данный метод имеет общий характер и может быть применен и для других твердофазных материалов.

Ниже описываемый метод [12], иногда называемый “методом деградации α -энергии”, состоит в нанесении тонкого слоя излучающего вещества на слой диффузанта и в измерении α -спектра до и после диффузионного отжига. Первоначально линейчатый α -спектр после отжига расплывается и смещается в сторону меньших энергий, что, естественно, объясняется потерей энергии α -частицами, испускаемыми из глубины образца продиффундировавшими мечеными атомами. Если отношение между измеряемой энергией E_α и толщиной проникновения меченых атомов x_α известно, то измеренный спектр энергий α -частиц может быть конвертирован в диффузионный профиль, т.е. кривую зависимости концентрации c_α меченых атомов от глубины проникновения x_α . Отсюда определяется D_α .

Применяя современный α -спектрометр, можно обнаружить изменения в спектре, например смещение линий или их уширение порядка 1 кэВ. Потеря энергии порядка 1 кэВ соответствует для α -частиц прохождению слоя порядка 30 Å в материале. Можно а priori рассматривать скорость счета, регистрируемую отдельным каналом многоканального усилителя, как соответствующую некоторому слою, подобному тому, который получается при секционировании. В этом случае метод деградации α -энергии дает улучшение разрешения по глубине примерно в 300 раз, что снижает предел $D_{\text{мин}}$ в 10^5 раз, т.е. до уровня $D_{\text{мин}} \approx 10^{-19}$ см²/с.

Метод “общего количества вещества” также применяется в последнее время при многих экспериментальных исследованиях. Два образца различного изотопного состава тщательно шлифуются для создания “идеального” контакта, зажимаются при помощи пружинного устройства или груза и подвергаются диффузионному отжигу.

После отжига образцы разрезаются на слои с помощью микротома. Так, например, для расчета коэффициентов самодиффузии лития в монокристаллах LiF [13] приводились в контакт образцы с содержанием ^6Li от 3,36 до 56%. После диффузии ($550^\circ\text{C} \leq T \leq 800^\circ\text{C}$) послойный изотопный анализ проводился флотационным методом определения плотности, позволяющим измерить разность изотопных концентраций с погрешностью $\pm 0,01\%$ при минимальном количестве вещества, взятого для флотационного анализа, порядка 0,3 г.

В заключение остановимся на диффузионных измерениях в случае изучения изотопных эффектов диффузии [10]. На основе классической теории скоростей реакций Мулленом [14] впервые было предложено выражение изотопного эффекта диффузии

$$E_\beta^\alpha = \frac{\Delta D / D_\beta}{(m_\beta / m_\alpha)^{1/2} - 1} \approx f_0 \Delta K, \text{ где } \Delta D = D_\alpha - D_\beta \text{ — разность коэффициентов диффузии ка-}$$

тионов изотопов α и β ; m_α и m_β — соответственно масса этих изотопов; f_0 — фактор корреляции “истинной” самодиффузии; ΔK — доля кинетической энергии в седловой точке, ассоциированной с движением диффундирующего атома в направлении скачка. Методика измерения изотопного эффекта диффузии на практике сводится к вычислению относительной разности коэффициентов диффузии мигрирующих изотопов D_α и D_β . Отношение $\Delta D / D_\beta$ в данном случае должно быть измерено с ошибкой, не превышающей 0,1%. В

большинстве опытов абсолютные значения $D_{\alpha,\beta}$ нельзя определить лучше, чем $\pm 1-2\%$, тогда как различие коэффициентов диффузии D_{α} и D_{β} составляет всего 2-3%, т.е. находится в пределах ошибки эксперимента и не может быть обнаружено на опыте.

Это затруднение снимается при одновременной диффузии двух изотопов. Вследствие идентичных условий миграции ошибки в измерении времени и температуры диффузии не сказываются на величине отношения D_{α}/D_{β} . В таком эксперименте точность измерения $\Delta D/D_{\beta}$ обусловлена лишь точностью измерения концентрации изотопов $c_{\alpha,\beta}$. Радиоизотопный и масс-спектральный методы позволяют установить c_{α}/c_{β} с ошибкой не более 0,1%.

Масс-спектральная методика применяется при изучении изотопного эффекта диффузии элементов, не имеющих подходящих радиоактивных изотопов. Так были выполнены измерения для диффузии $\text{Li}^{6,7}$ в AgCl [15], TiO_2 [16]. При использовании масс-спектрального анализа величина изотопного эффекта диффузии может быть рассчитана по методикам, предложенным Наумовым и Пташником [13].

Применение радиометрической методики позволяет определить концентрацию мигрирующих изотопов одним из следующих способов:

1. Если периоды полураспада изотопов α - и β - $T_{1/2}^{\alpha}$ и $T_{1/2}^{\beta}$ значительно различаются, величина c_{α}/c_{β} может быть получена при анализе изменения суммарной активности во времени:

$$c_{\text{общ}} = c_{\alpha} \exp(-\lambda_{\alpha}t) + c_{\beta} \exp(-\lambda_{\beta}t), \quad (6)$$

где $c_{\text{общ}}$ — измеренная суммарная активность; $\lambda_{\alpha,\beta}$ — постоянные полураспада; t — время, прошедшее от начала измерения.

В настоящее время эта методика наиболее распространена. Если период полураспада одного из изотопов достаточно мал ($T_{1/2}^{\alpha}$), то измерения образца проводят дважды, причем второй раз через время $t \geq 10T_{1/2}^{\alpha}$, когда короткоживущий изотоп распадается практически полностью и измеряемая активность соответствует активности долгоживущего изотопа c_{β} . Тогда активность короткоживущего изотопа определится из разности $c_{\alpha} = c_{\text{общ}} - c_{\beta}$.

2. Если используемые изотопы являются γ -излучателями, а наиболее интенсивные линии в спектре каждого изотопа достаточно отличаются друг от друга по энергии, а сами индикаторы заметно распадаются в процессе измерения, отношение концентраций изотопов может быть определено согласно выражению

$$\frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} = \frac{(\lambda_{\alpha}/\lambda_{\beta})(A_{\alpha}/A_{\beta}) \exp[(\lambda_{\alpha} - \lambda_{\beta})t] [1 - \exp(-\lambda_{\beta}t)]}{1 - \exp(-\lambda_{\alpha}t)}$$

здесь $A_{\alpha,\beta}$ — площадь γ -линии за вычетом фона, t — время, прошедшее от начала измерения данной серии образцов, τ — время измерения данного образца.

3. Если природа излучений применяемых изотопов различна (один β -, а второй γ -излучатель и т. д.), возможно одновременно определить концентрацию каждого из них, помещая образец между соответствующими регистрирующими устройствами.

Выше говорилось лишь об измерении отношений концентраций мигрирующих изотопов c_{α}/c_{β} . Как известно, для диффузии из тонкого слоя концентрация изотопа c меняется с глубиной проникновения x за время диффузионного отжига согласно уравнению (1).

Для двух изотопов имеем соотношение

$$\frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} = \frac{c_{0\alpha}}{c_{0\beta}} \exp \left[-\frac{x^2}{4D_{\alpha}t} + \frac{x^2}{4D_{\beta}t} \right] = \frac{c_{0\alpha}}{c_{0\beta}} \exp \left[\frac{x^2}{4D_{\alpha}t} \left(\frac{D_{\alpha}}{D_{\beta}} - 1 \right) \right],$$

$$\ln \frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} = \text{const} + \frac{x^2}{4D_{\alpha}t} \left(\frac{D_{\alpha}}{D_{\beta}} - 1 \right) = \text{const} - \ln c_{\alpha} \frac{c_{0\alpha}}{c_{0\beta}} \left(\frac{D_{\alpha}}{D_{\beta}} - 1 \right).$$

Таким образом, относительная разность коэффициентов диффузии изотопов может быть получена из анализа графической зависимости

$$\ln \frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} = f(\ln c_{\alpha}).$$

При этом точность определения значения $[(D_{\alpha}/D_{\beta})-1]$ зависит от точности, с которой были измерены отношения концентраций изотопов c_{α}/c_{β} .

Вследствие малости величины изотопного эффекта диффузии в большинстве экспериментов наряду с измерением концентраций продиффундировавших изотопов проводят холостой опыт, в котором находятся активности аликвот исходной смеси изотопов. Отсутствие наклона графической зависимости $\ln(c_{\alpha}/c_{\beta}) = f(\ln c_{\alpha})$ для холостого опыта является подтверждением чисто диффузионного происхождения наблюдаемого эффекта.

В качестве примера приведем экспериментальные значения величин изотопных эффектов диффузии (E_{β}^{α}) в монокристаллах галогенидов щелочных металлов и серебра, полученных с помощью как радиоактивных ($^{22,24}\text{Na}$, $^{131,137}\text{Cs}$, $^{105,111}\text{Ag}$), так и стабильных ($^{6,7}\text{Li}$) изотопов (см. таблицу).

Экспериментальные значения изотопных эффектов диффузии в монокристаллах галогенидов щелочных металлов и серебра

Растворитель	T, °C	E_{β}^{α} *	Литература
		$^{22,24}\text{Na}$	
NaCl	614	0,727	[17]
NaCl	600–750	0,75	[18]
NaCl	622–797	0,695–0,485	[19]
NaBr	730–798	0,65	[20]
KCl	574–772	0,441–0,689	[18]
KBr	600–695	0,523–0,637	[18]
RbCl	380–707	0,107–0,362	[21]
AgCl	180–450	0,989	[22]
		$^{131,137}\text{Cs}$	
CsI	470–600	0,54	[23]
		$^{6,7}\text{Li}$	
LiF	600–750	0,42	[24]
AgCl	250–400	0,75	[15]
		$^{105,111}\text{Ag}$	
AgCl	239–253	0,0076	[25]
AgBr	175–337	0,0045	[25]

* Для $^{105,111}\text{Ag}$ указаны величины $\Delta D/D_{\beta}$

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 *Diffusion in solids (Recent development)* / Eds A S Novick, J J Burton New York, 1975
- 2 Маннинг Д. Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Пер с англ М, 1971
- 3 Мурин А Н. Химия несовершенных ионных кристаллов Л, 1975
- 4 Бокштейн Б С, Бокштейн С З, Жуховицкий А А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах М, 1974
- 5 *Физика электролитов* / Ред Дж Хладик, Пер с англ М, 1978
- 6 *Mrowec S Defects and diffusion in solids An introduction* Amsterdam, 1980
- 7 *Zener C Imperfection in nearly crystals* New York, 1952
- 8 *Bardeen J, Herring C // Imperfection in nearly perfect crystals* / Ed W Shockley New York, 1952 P 261
- 9 Мурин А Н, Лурье Б Г, Мурин И В // Физ тв тела 1967 Т 9, № 8 С 2350
- 10 Мурин А Н, Мурин И В, Портнягин В И // Успехи химии 1980 Т 49, № 10 С. 1963
- 11 Федоров Г Б, Смирнов И А. Диффузия в реакторных материалах М, 1978
- 12 Hoh A, Matzke H // Nuclear Instruments and Methods 1974 Vol 114 P 459
- 13 Пташник В Б, Наумов А Н // Физ тв тела 1968 Т 10, № 3 С 880
- 14 Mullen J G // Phys Rev 1961 Vol 121, N 1 P 2649
- 15 Пташник В Б // Физ тв тела 1971 Т 13, № 1 С 1066
- 16 Johnson O, Krause H // J Appl Phys 1966 Vol 37 P 668
- 17 Le Claire A D // Phil Mag 1966 Vol 14 P 1271
- 18 Nicolas F These de doctorat, faculte de science Paris, 1971
- 19 Rothman S, Lascar A // J Phys Chem Sol 1972 Vol 33 P 1061
- 20 Мурин А Н, Мурин И В, Портнягин В И, Андреев А М // Физ тв тела 1973 Т 15 N 1 С 2838
- 21 Peterson N, Rothman S // Phys Rev 1969 Vol 177, N 3 P 1329
- 22 Suptiz P // Phys Stat Sol (b) 1965 Vol 12 P 555
- 23 Klotzman S M, Polikarpova J P, Tatarinova G F e a // Phys Stat Sol (b) 1974 Vol 63 P 153
- 24 Пташник В Б // Физ тв тела 1971 Т 13, № 11 С 3212
- 25 Peretson N, Barr L, Le Claire A // J Phys 1973 Vol C6 P 2020

§ 5. Высокое гидростатическое давление:

активационные объемы образования и подвижности дефектов

Изучение влияния высокого гидростатического давления на электропроводность ТЭЛ, на коэффициенты само- и гетеродиффузии в них позволяет получить необходимую информацию о типе разупорядоченности, термодинамических и кинетических параметрах, характеризующих процессы образования и переноса дефектов [1–13].

Экспериментальное изучение состояния твердого тела под давлением было начато в работах Бриджмена в 20-х годах. Исследование диффузии в твердом теле при высоком давлении впервые было проведено Нахтрибом с сотрудниками [14], изучавшими явление самодиффузии в натрии при давлении до 1200 атм. Для описания результатов ими было впервые введено понятие активационного объема самодиффузии.

Для определения понятия активационного объема и нахождения численных значений этой величины необходимо рассмотреть зависимость коэффициентов электропроводности или диффузии от давления. Как известно, ионная проводимость кристалла в температурной области, где доминирует один тип носителей (область собственной проводимости), может быть записана в виде [15]

$$\begin{aligned} \sigma T &= \frac{\gamma N q^2 v_0 l^2}{k} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2kT} - \frac{\Delta G_m}{kT}\right) = \\ &= \left(\frac{\gamma N q^2 v_0 l^2}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2k} + \frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2kT} - \frac{\Delta H_m}{kT}\right), \end{aligned} \quad (1)$$

где γ — геометрический фактор, зависящий от симметрии матрицы; N — число ионов в единице объема; ν_0 — частота попыток перескока (порядка частоты Дебая); l — длина прыжка; ΔG , ΔS и ΔH — свободная энергия Гиббса, энтропия и энтальпия, связанные с образованием (f) и подвижностью (m) дефектов кристаллической решетки. В более общем виде уравнение (1) может быть приведено так:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a / kT), \quad (2)$$

где энергия активации $E_a = 1/2 \Delta H_f + \Delta H_m$.

В области, где концентрация собственных носителей заряда изменяется незначительно с температурой (например, область примесной проводимости), или в случае СИП энергия активации проводимости связана с подвижностью дефектов $E = \Delta H_m$.

Зависимость коэффициентов проводимости σ от давления определяется влиянием давления на параметры ΔG_f и ΔG_m , а также на предэкспоненциальный фактор σ_0 (в который входят N , ν , l). Принимая во внимание известное термодинамическое выражение $\Delta V = (\partial \Delta G / \partial P)_T$, активационный объем процесса электропроводности может быть представлен как

$$\Delta V = -kT \left[\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln N}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial P} \right)_T - 2 \left(\frac{d \ln l}{\partial P} \right)_T \right]. \quad (3)$$

Последние два члена в уравнении (3) могут быть легко преобразованы:

$$\left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial P} \right)_T + 2 \left(\frac{\partial \ln l}{\partial P} \right)_T = - \left(\gamma_0 + \frac{2}{3} \right) \chi.$$

Здесь γ_0 — параметр Грюнайна в модели Дебая, $\chi = -(\partial \ln V / \partial \ln P)_m$ — коэффициент изотермической сжимаемости. Постоянная Грюнайна для большинства твердых тел близка к двум; для щелочногалогидных солей $\gamma_0 \approx 1,6 \div 1,7$, для AgCl и AgBr $\gamma_0 \approx 2,0 \div 2,1$. Для некоторых твердых тел она может принимать отрицательные значения. Вклад последних двух членов в уравнении (3) в реальных случаях в величину ΔV невелик и составляет приблизительно 2 ÷ 5%. Поэтому в достаточно хорошем приближении можно считать

$$\Delta V \approx -kT (\partial \ln \sigma / \partial P)_T, \quad (4)$$

и активационные объемы могут быть определены в результате исследования электропроводности как функции давления [3, 4, 6, 7]. В области собственной проводимости $\Delta V = \Delta V_m + 1/2 \Delta V_f$, а в примесной $-\Delta V = \Delta V_m$, где ΔV_f — парциальный активационный объем, связанный с упругой релаксацией кристаллической решетки в процессе образования дефекта, а ΔV_m — активационный объем, обусловленный подвижностью дефекта. Аналогичным образом, исследуя зависимости электропроводности от давления в области проводимости, определяемой ассоциированными примесями либо выпадением примеси в самостоятельную фазу, можно установить значения активационного объема процесса диссоциации — ΔV_α , либо активационного объема сегрегации примеси — ΔV_s .

Случай самодиффузии в ТЭЛ трактуется так же, как и электропроводность. Коэффициент диффузии может быть выражен следующим образом:

$$D = \gamma l^2 v_0 f \exp(-\Delta G / RT), \quad (5)$$

где ΔG — свободная энергия Гиббса процесса диффузии; f — фактор корреляции, остальные обозначения обычные. Тогда активационный объем диффузии

$$\Delta V = RT \left[- \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln l^2}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln v_0}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T \right]. \quad (6)$$

Если образец в исследуемом диапазоне давлений не претерпевает аллотропных превращений, тогда второй член в квадратных скобках уравнения (6) равен нулю, а третий и четвертый меняются незначительно. Кроме того, последнее слагаемое в (6) равно нулю в случае неизменности механизма диффузии во всем диапазоне изменения давления. Поэтому можно принять, что $\Delta V = -RT(\partial \ln D / \partial P)_T$.

Теоретическая оценка величины активационных объемов обычно дается в рамках двух основных подходов: используются либо атомистические модели кристалла, когда термодинамические параметры рассчитываются с более или менее детальным учетом атомного строения кристалла, либо континуальные модели, в которых дефект рассматривается как искажение сплошной среды (континуума), обладающей макроскопическими (упругими, диэлектрическими и т.п.) свойствами кристалла.

Используя модель “энергии упругих искажений” Зинера в приближении Грюнайзена, можно теоретически оценить соответствующие значения $\Delta V_{\text{теор}}$ [1, 16]:

$$\Delta V_{\text{теор}} = \frac{2(\gamma_0 - 1/3)\chi\Delta H}{1 + 2\alpha(\gamma_0 - 1/3)T}, \quad (7)$$

где α — объемный коэффициент термического расширения кристалла; ΔH — энтальпия процесса электропроводности. Модель энергии упругих искажений является статистической моделью. Действительно, наиболее реалистичский взгляд на движение дефектов должен отражать динамическую природу данной проблемы. В динамическом приближении параметры, которые характеризуют диффузионное движение, определяются в терминах нормальных координат кристалла. Атомные смещения, сопровождающие диффузию, трактуются как суперпозиции фононов. Фононы (особенно коротковолновые поперечные оптические моды в диэлектриках) должны быть эффективными в подвижных атомах в направлении “седловых” точек. Диффузионный прыжок атома происходит, когда случайные фазы смещений фононов совпадают. В рамках этого подхода активационный объем диффузионного движения атомов устанавливается из зависимости соответствующих фононных частот ν_i от давления в соответствии с выражением [17]

$$\Delta V_m = (\partial \ln \nu_i^2 / \partial T)_T \Delta G_m = 2\gamma_0 \kappa \Delta G_m. \quad (8)$$

Варатсос [18–21] предложил метод расчета активационных объемов, связанных с образованием дефектов в кристаллах и дающий лучшее согласие теоретически вычисленных и экспериментально найденных значений ΔV_f . В данной модели рассчитывается ΔV_f в терминах сжимаемости и производной сжимаемости по давлению:

$$\Delta V_f = -\frac{N_A \Omega \Delta H_0 \chi_0}{\Omega_0} \left\{ 1 + \frac{1}{\chi^2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial P} \right)_T \right\}, \quad (9)$$

где N_A — число Авогадро; Ω — объем одного атома; ΔH_0 — энтальпия образования дефектов (при абсолютном нуле); χ_0 и Ω_0 — соответствующие величины при $T = 0$. В данном методе расчета учитывается ангармоничность колебаний решетки кристалла, причем абсолютное значение члена $\frac{1}{\chi^2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial P} \right)_T$, благодаря ангармоничности, больше единицы.

Барановский и Лунден [22], основываясь на теории абсолютных скоростей реакций, предложили простую модель для оценки активационных объемов транспортных процессов с низкими энергиями активации, сравнимыми со значениями тепловой энергии. При этом активационный объем процесса переноса дефектов связывается с молярным объемом твердого тела V_M и со средним значением коэффициента термического расширения α :

$$\Delta V = \frac{V_M \alpha T}{2(1 + \alpha T)}. \quad (10)$$

Это уравнение дает хорошее согласие экспериментальных и теоретических значений для ТЭЛ типа α -AgI ($T = 473$ К, $\alpha = 0,78 \cdot 10^{-4}$, $V_M = 38,7$ см³/моль, $\Delta V_{\text{эксп}} = 0,6$ см³/моль, $\Delta V_{\text{выч}} = 0,68$ см³/моль).

Если предыдущие модели исходили из предположения, что при образовании и миграции дефектов имеются барьеры только чисто упругой природы, то ряд авторов обратили внимание на соотношение между эффектами давления на диффузию и плавление [23]. Активационный объем диффузии ΔV_a связан с изменением объема при плавлении $\Delta V_{\text{пл}}$ следующим соотношением ("правило соответственных состояний"):

$$\Delta V_a = \frac{\Delta H_D}{\Delta H_{\text{пл}}} \Delta V_{\text{пл}}, \quad (11)$$

где ΔH_D и $\Delta H_{\text{пл}}$ — энтальпии диффузионного процесса и плавления соответственно.

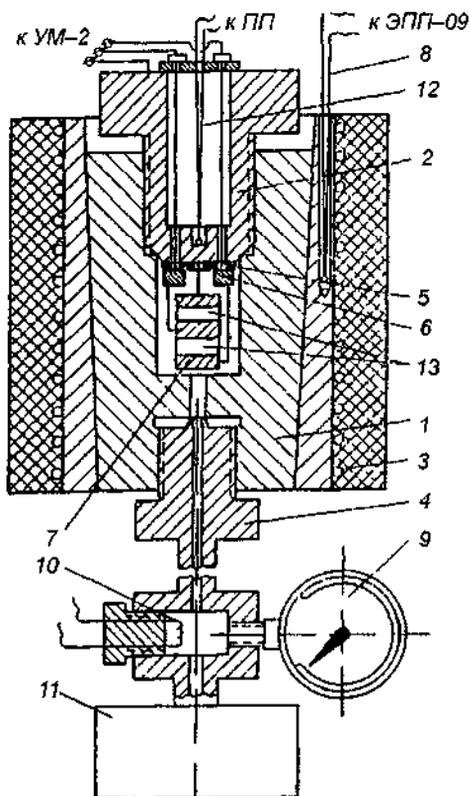
Здесь необходимо отметить, что в данной области исследования вклад теории по сравнению с экспериментом все же сравнительно мал, и теория пока только предсказывает направление, в котором должна проводиться экстраполяция экспериментальных результатов.

Экспериментальные исследования по изучению влияния высокого давления на электропроводность и диффузию в твердых телах обычно выполняются в диапазоне давлений до 10 кбар. На рис. III.5.1 представлена схема установки высокого гидростатического давления, позволяющая проводить изучение влияния давления на электропроводность и диффузию в ТЭЛ до 10^4 атм в диапазоне до 350°C [7]. При этом сравнительно легко удается избежать искажающих дефектов сдвига, проявляющихся при квазигидростатическом давлении. В таблице приведены экспериментально полученные активационные объемы, характеризующие процессы образования дефектов и их подвижности в некоторых диэлектриках и СИП.

В ряде работ было проведено исследование влияния высокого гидростатического давления на процессы электропроводности в галогенидах натрия и калия [5]. Для всех щелочных галоидов отношение $\Delta V_f / V_M > 1$ (см. таблицу). Очевидно, что величина ΔV_f должна быть больше молярного объема соли V_M , так как при образовании дефектов по Шоттки происходит заметная релаксация кристаллической решетки. Интересно, что для бромидов калия и натрия $\Delta V_f \approx V_M$, что может быть связано с большим размером ионов брома. Абсолютная величина ΔV_m значительно меньше ΔV_f , так как

Рис III 5 1 Схема установки для определения коэффициентов диффузии и электропроводности при высоких гидростатических давлениях

1 — сосуд высокого давления, 2 — измерительная пробка, 3 — кольцевой обогреватель, 4 — нижний штуцер с капилляром высокого давления, 5 — слюдяная прокладка, 6 — электровводы, 7 — серебряные электроды, 8 — термопара, 9 — манометр, 10 — манганиновый манометр, 11 — мультипликатор высокого давления, 12 — контрольная термопара, 13 — исследуемый образец



в седловой точке диффундирующий атом испытывает сильное сжатие. Для галогенидов серебра AgCl и AgBr было найдено, что активационный объем образования дефектов $\Delta V_f < V_M$, что свидетельствует о разупорядоченности по Френкелю в данных ТЭЛ [8, 10]. В этих же работах были определены активационные объемы диффузий Mn^{2+} и Cd^{2+} в AgCl . Значение активационных объемов $\Delta V \cong 8 \text{ см}^3/\text{моль}$ практически совпадает с величиной активационного объема диффузии вакансии в AgCl ΔV_m^v , подтверждая вакансионный механизм миграции примесного иона.

Большое внимание уделяется изучению влияния высокого давления на электропроводность ТЭЛ с преимущественной фторионной проводимостью. Авторы [6, 7, 29] выполнили исследование влияния высокого гидростатического давления на ионную проводимость α -, β - PbF_2 , β - $\text{Pb}_{1-x}\text{M}^m\text{F}_{2+(m-2)x}$ (где $\text{M}^m = \text{Na}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{U}^{4+}$), LaF_3 и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$, PbSnF_4 и RbSn_2F_5 в температурном диапазоне 300–700 К и области давлений до 2500 атм (β - PbF_2 , PbSnF_4 , RbSn_2F_5) и 8000 атм (LaF_3). Типичные экспериментальные зависимости электропроводности от давления для RbSn_2F_5 показаны на рис III 5 2. Для всех исследованных фторпроводящих ТЭЛ электропроводность монотонно уменьшалась с увеличением давления. Следует отметить, что активационные объемы образования дефектов больше соответствующих активационных объемов подвижности дефектов. Например, для β - PbF_2 $\Delta V_f = 3 \Delta V_m$. В то же время тот факт, что $\Delta V_f < V_M$ как для α - PbF_2 , так и для β - PbF_2 , является дополнительным подтверждением, что ТЭЛ на основе фторида свинца обладают разупорядоченностью по Френкелю. В случае LaF_3 , CaF_2 определен активационный объем агрегации примеси $\Delta V_{\text{агр}} = 2,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ и диссоциации дипольных дефектов $[\text{Ca}^{2+} - V_f]$ $\Delta V_{\text{дисс}} = 2,2 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Малые значения активационных объемов ΔV_m для β - PbSnF_4 и PbSn_2F_5 подтверждают, что данные фториды являются хорошими ТЭЛ. Полученные экспериментально величины активационных

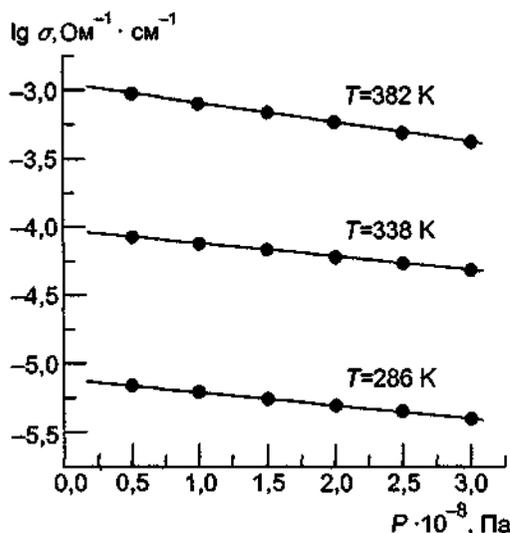


Рис III 5 2 Зависимость электропроводности RbSn_2F_5 от давления

объемов ТЭЛ на основе галогенидов серебра, неорганических фторидов, щелочногалогидных систем достаточно хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными по модели Зинера (в приближении Грюнайтзена) (рис. III.5.3).

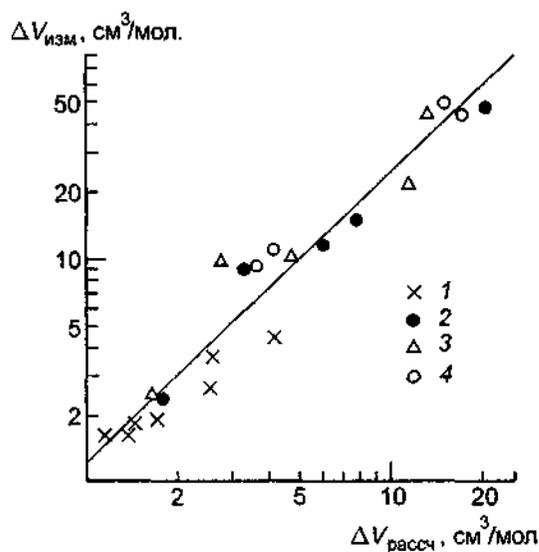


Рис III 5 3 Сравнение $\Delta V_{\text{изм}}$ и $\Delta V_{\text{рассч}}$
 1 — фториды на основе PbF_2 , SnF_2 и LaF_3 ,
 2 — щелочногалогидные кристаллы, 3 — AgCl ,
 4 — AgBr

Как видно из изложенного (см. также таблицу), в большинстве изученных случаев влияния давления на процессы миграции в твердых телах активационный объем — величина положительная. Однако для β - и γ - AgI , α - и β - RbAg_4I_5 [16, 30, 31] и ряда протонных проводников $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [32] активационные объемы процесса электропроводности имеют отрицательное значение.

Исследования электропроводности β - и γ - AgI при давлениях до 3000 атм и в области температур до 100°C дают $\Delta V_m = -5,9 \pm 0,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ (β - AgI) и $\Delta V_m = -3,6 \pm 0,5 \text{ см}^3/\text{моль}$

(γ -AgI) [16]. Отрицательное значение коэффициента термического расширения для β - и γ -AgI может быть определяющим при объяснении отрицательного ΔV в иодиде серебра. Хошино с сотрудниками [36] получили также отрицательные активационные объемы для Ag_3SBr и β - Ag_3SI .

В работах [22, 30] проведено изучение влияния высокого гидростатического давления (до 10 000 атм) на электропроводность α -AgI в области температур до 350°C. Интересно, что найденный активационный объем для α -AgI $\Delta V \cong 0,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ меньше, чем для расплавленных солей галогенидов серебра AgCl ($\Delta V = 1,5 \text{ см}^3/\text{моль}$) и AgBr ($\Delta V = 1,2 \text{ см}^3/\text{моль}$). На основании этих результатов можно считать, что α -AgI, являющийся хорошим ТЭЛ, обладает катионной подрешеткой в квазирасплавленном состоянии.

Значительный интерес представляют результаты по изучению влияния высокого давления на электропроводность M - β - Al_2O_3 ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), обладающих высокой ионной проводимостью по соответствующему щелочному металлу [34, 35]. Из данных, представленных на рис. III.5.4, видно, что $\Delta V_m = 0$ в случае Na - β - Al_2O_3 . Известно, что для подобных β -глиноземам структур размер подвижного иона — важный параметр. Поэтому отсутствие изменения коэффициента электропроводности с давлением в Na - β - Al_2O_3 подтверждает тот факт, что ион Na^+ имеет оптимальный размер по сравнению с ионами Li^+ и K^+ для реализации более быстрого ионного переноса.

Большое внимание также уделялось изучению влияния давления на транспортные характеристики стеклообразных ТЭЛ $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [37], $\text{AgI}-\text{AgPO}_3$ [38], AgPO_3 [39], $\text{As}-\text{Te}$, $\text{As}-\text{Te}-\text{I}$, $\text{As}-\text{Te}-\text{Ge}$ [40].

Изменение сопротивления, %

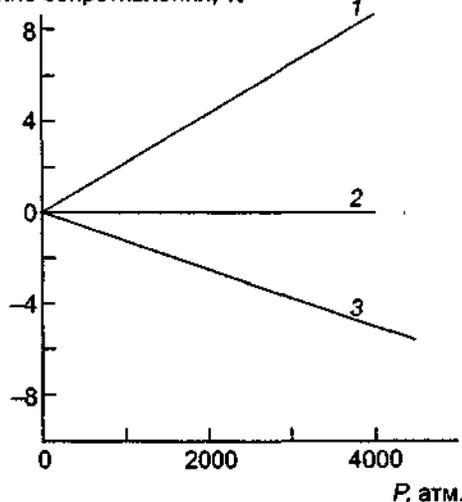


Рис. III.5.4. Изменение сопротивления M^+ - β -глинозема (где $M^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$) в зависимости от давления.

1 — K - β - Al_2O_3 ; 2 — Na - β - Al_2O_3 ; 3 — Li - β - Al_2O_3 .

В ряде работ рассматривалось влияние высокого давления на температуру фазовых переходов в суперионное состояние ТЭЛ [41, 42]. При этом учитывалось взаимодействие дефектов в результате возникновения упругих напряжений в кристаллах при наложении высокого давления.

**Активационные объемы образования (ΔV_f) и подвижности (ΔV_m)
дефектов для некоторых ионных кристаллов и ТЭЛ**

Материал	Кристалл структура	Преимущества разупорядченности	Подвижный носитель	ΔV_m , см ³ /моль	ΔV_f , см ³ /моль	$\Delta V_f / V_M$	Литература
NaCl	NaCl	Шоттки	Na ⁺	7	55	1,9	[5]
KCl	NaCl	"	K ⁺	8	61	1,5	[5]
NaBr	NaCl	"	Na ⁺	8	44	1,2	[5]
KBr	NaCl	"	K ⁺	11	54	1,1	[5]
AgCl	NaCl	Френкель	Ag _i	3,3	16,7	0,63	[10]
AgBr	NaCl	"	Ag _i	2,6	16,0	0,55	[8]
			Ag _v	7,4			
PbCl ₂	Ортором	"	Cl _i	4,2	16,5		[24]
SnCl ₂	"	Шоттки	Cl _i	3,1	12,2		[25]
CaF ₂	CaF ₂	Френкель	F _i	7,2	9,8	0,36	[27, 28]
			F _v	3,2			
SrF ₂	CaF ₂	"	F _i	6,0	8,4	0,30	[27, 28]
			F _v	3,2			
BaF ₂	CaF ₂	"	F _i	5,7	5,6	0,15	[27, 28]
			F _v	3,0			
α -PbF ₂	Ортором	"	F _i	3,5	7,0	0,25	[26]
			F _v	3,2			
β -PbF ₂	CaF ₂	"	F _i	2,4	4,6	0,14	[6, 7, 26-29]
			F _v	1,4			
LaF ₃	Рзс1	Шоттки	F _i	2,3			[7]
RbSn ₂ F ₅	Тригон	"	F ⁻	2,4			[7]
KSn ₂ F ₅	"	"	F ⁻	2,7			[7]
β -PbSnF ₄	"	"	F ⁻	0,53			[7]
TlCl	CsCl	"	Cl _v	4,5	41	1,16	[3]
			Tl _v	15,9			
TlBr	CsCl	"	Br ⁻	6,5			
			Tl _v	13,5	44,4	1,14	[3]
CsCl	CsCl	"	Cs _v	18	80	1,8	[19]
			Cl _v	7			
α -AgI	bcc	Разупор	Ag ⁺	0,6			[22, 30]
α -RbAg ₄ I ₅	"	"	Ag ⁺	-0,4			[31]
β -RbAg ₄ I ₅	"	"	Ag ⁺	-0,2			[31]
Na _{1+x} Zr ₂ Si _{1-x} P _{3-x} O ₁₂ (x = 1,8)	"	"	Na ⁺	3,0			[32]
Na _{1+x} Zr ₂ Si _{1-x} P _{3-x} O ₁₂ (x = 2,4)	"	"	Na ⁺	1,6			[32]
Rb ₃ H(SeO ₄) ₂	"	"	H ⁺	-1,2			[33]
(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂	"	"	H ⁺	-0,7			[33]
Li- β -Al ₂ O ₃	"	Гексаг	Li ⁺	-0,3			[34]
Na- β -Al ₂ O ₃	"	"	Na ⁺	0			[34]
K- β -Al ₂ O ₃	"	"	K ⁺	0,5			[34]

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Твердые тела под высоким давлением / Под ред В Пол, Д Варгшауэр, Пер с англ М., 1966
- 2 Stretzov V A // Phys Stat Sol (a) 1985 Vol 91, N 1 P 89
- 3 Samara G A // Solid State Physica Advance research and applications / Eds H Ehrenreich, D Furbull Orlando, USA, 1984 P 454

- 4 *Beyeler M, Lazarus D* // Z. Naturforsch 1971 Bd 26a S 291
- 5 *Yoon D M, Lazarus D* // Phys Rev 1972 Vol B5, N 10 P 4935
- 6 *Murin I V, Glumov O V, Gunsser W, Karus M* // Radiation effects and defects in solids 1995 Vol 137, N 1 P 251
- 7 *Murin I V, Glumov O V, Gunsser W* // Ionics 1995 Vol 1, N 3 P 274
- 8 *Kurnick S* // J Chem Phys 1952 Vol 20 P 218
- 9 *Wagener K* // Z Physik Chem 1960 Bd 23, N 3 S 305
- 10 *Мурин А Н, Мурин И В, Суяков В П* // Физ тв тела 1973 Т 15, № 1 С 142
- 11 *Bradly R S, Munro D C, Spencer P N* Les proprietes physiques des solides sous pression Paris, 1970
- 12 *Мурин И В, Корнев Б Ф* // Журн физ химии 1973 Т 47, № 10 С 2405
- 13 *Мурин И В, Мурин А Н, Корнев Б Ф* // Журн физ химии 1974 Т 48, № 10 С 2517
- 14 *Nachtrieb N H, Lidiard A B, Catalano E* // J Chem Phys 1952 Vol 20, N 8 P 1189
- 15 *Barr L W, Lidiard A B* // Physical chemistry and advanced treatise New York, 1970 Vol 10 P 151
- 16 *Hochino H, Shimoji M* // J Phys Chem Sol 1972 Vol 33, N 6 P 2303
- 17 *Flynn C P* Point defects and diffusion Oxford, 1972
- 18 *Varotsos P A* // J Phys Chem Sol 1978 Vol 39 P 513
- 19 *Samara G A* // Phys Rev B 1980 Vol 22, N 12 P 6476
- 20 *Varotsos P A, Alexopoulos K* // Phys Rev 1977 Vol B15, N 7 P 4111
- 21 *Varotsos P A, Alexopoulos K* // J Phys Chem Sol 1977 Vol 38 P 997
- 22 *Baranowski B, Lunden A* // Fast ion transport / Eds P Vashushta, T N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 193
- 23 *Rice S A, Nachtrieb N H* // J Chem Phys 1959 Vol 31, N 1 P 139
- 24 *Murin I V, Glumov O V, Elgandoz H, Andreev A M* // Abstr of the X Intern conf on solid state ionics Singapore, 1995 P 437
- 25 *Murin I V* // Abstr of 2nd Euroconf on Solid State Ionics Funchal (Madeira, Portugal), 1995 P 27
- 26 *Samara G A* // J Phys Chem Sol 1979 Vol 40 P 509
- 27 *Oberschmidt J, Lazarus D* // Phys Rev 1980 Vol B21, N 10 P 5823
- 28 *Eftaxias K, Patapis S, Hadjicontis V* // Solid State Ionics 1990 Vol 37, N 1 P 97
- 29 *Мурин И В, Глумов О В* // Физ тв тела 1981 Т 23, № 7 С 2155
- 30 *Mellander B E* // Ph D Thesis Chalmers University Cothenberg, 1981 P 45
- 31 *Kyung S Kim, Woon-ke Park* // J Chem and Eng Data 1975 Vol 20, N 4 P 356
- 32 *Kafalas J A, Cava R J* // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, T N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 419
- 33 *Smitsyn V V, Baranov A J, Ponyatovsky E G, Shuvalov L A* // Abstr of VII Intern conf on solid state protonic conductors Schwabisch Gmund, 1994 P 7
- 34 *Radzilowsky R H, Kummer J T* // J Electrochem Soc 1971 Vol 118 P 714
- 35 *Akira S, Shinroki S* // J Appl Phys Japan 1975 Vol 14, N 18 P 1237
- 36 *Hochino H, Yanagita H, Shimoji M* // J Chem Soc Faraday Trans 1974 Vol 70 P 281
- 37 *Oyama Y, Kawamura J* // Abstr of 8th Intern conf on solid state ionics (Canada) 1991 P E38
- 38 *Angell C A, Zhou J* // Solid State Ionics 1989 Vol 34, N 1 P 243
- 39 *Duclot M, Henault M, Grincouet Y, Souquet J L* // Extend Abstr of 9th Intern conf on solid state ionics The Hague, 1993 P 704
- 40 *Johnson R T, Quinn Rod K* // J Non-Cryst Sol 1978 Vol 28 P 273
- 41 *Харкац Ю И* // Электрохимия 1979 Т 15, № 4 С 600
- 42 *Secco E A, Secco R A* // Abstr of 10th Intern conf on solid state ionics Singapore, 1995 P 402

§ 6. Термостимулированная деполяризация

Метод термостимулированной деполяризации (ТСД), появившийся в середине 60-х годов, является одним из методов термоактивированной спектроскопии [1, 2]. Его сущность заключается в следующем [3, 4]. Исследуемый объект предварительно поляризуется внешним электрическим полем напряженностью ϵ_p при температуре T_p , при которой время релаксации (τ) подвижных носителей заряда достаточно мало (τ е заряженные дефекты в образце имеют высокую подвижность). При этом создается пространственно неоднородное распределение носителей заряда и (или) анизотропная ориентация полярных молекул или квазихимических дипольных комплексов (гетеровалентный ион примеси — локальный компенсатор). Затем заполяризованный образец (без снятия ϵ_p) охлаждается до более низкой

температуры T_0 (например, до температуры жидкого азота), в результате чего поляризованное состояние “замораживается”, т.е. время релаксации этого состояния значительно возрастает. Если поляризованное состояние системы является метастабильным, то последующее снятие электрического поля и закорачивание электродов не приводят к заметной деполаризации образца. Можно считать, что образец в данном случае представляет собой термоэлектрик. Далее объект нагревается по определенному закону (обычно применяется режим линейного нагрева) и при этом наблюдается ток ТСД или за счет изменения индуцированного заряда на электродах, или обусловленный “вытеканием” освободившихся избыточных носителей заряда из образца. Схема эксперимента приведена на рис III.6.1.

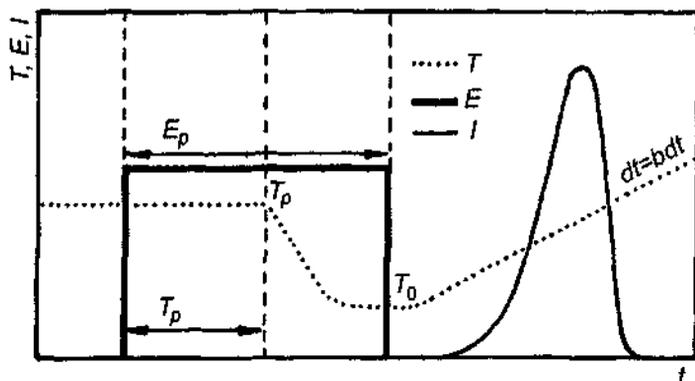


Рис III.6.1 Схема эксперимента ТСД

T — температура, E_p — напряженность электрического поля, I — плотность тока, T_p — температура поляризации, b — скорость нагрева

В случае не взаимодействующих диполей, обладающих временем релаксации $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$, и в предположении, что скорость реориентации диполей можно описать уравнением мономолекулярной реакции, ток ТСД может быть выражен следующим уравнением:

$$I(T) = C_0 \tau_0^{-1} \exp(-E/kT) \exp[-(b\tau_0)^{-1} \int_0^T \exp(-E/kT') dT'], \quad (1)$$

где

$$C_0 = N_d \alpha \mu^2 \epsilon_p \alpha A / k T_p \alpha. \quad (2)$$

Здесь $b = dT/dt$ — линейная скорость нагрева, N_d — концентрация диполей, μ — дипольный момент, ϵ_p — напряжение поляризации, приложенное к образцу, A — эффективная поверхность образца, d — толщина образца, T_p — температура поляризации, α — геометрический фактор, зависящий от возможных способов ориентации диполя в кристаллической решетке. Так, например, в случае тисонитовых матриц $\alpha = 1/6$

Уравнение (1) представляет асимметричную кривую. Первая экспонента в (1) доминирует в низкотемпературной области и ответственна за начальный подъем тока деполаризации с температурой. Вторая экспонента доминирует при высоких температурах, замедляя постепенно возрастание тока и впоследствии приводит к резкому его уменьшению. Ряд авторов [5–8] наблюдали систематическое отклонение экспериментально полученных спектров ТСД от рассчитанных по уравнению (1). Так, при изучении токов ТСД в CaF_2 , легированных NaF , было установлено уширение релаксационных пиков в спектрах ТСД при увеличении концентрации диполей, и это явление было объяснено дипольным взаимодействием [9]. Для согласования экспериментальных данных было предложено учитывать гауссовское

распределение энергии реориентации в результате электростатического взаимодействия между диполями и вклада, даваемого упругой деформацией кристаллической решетки [10].

Таким образом, если $P(E, T)dE$ есть поляризация образца при температуре T , то благодаря диполям с энергиями реориентации между E и $E + dE$

$$P(E, T)dE = P(T)D(E)dE, \quad (3)$$

где $D(E)$ — распределение Гаусса с шириной σ . Реориентация таких диполей дает вклад в ток ТСД следующим образом:

$$I(T, E)dE = \frac{P(E, 0)}{\tau_0} dE \exp(-E/kT) \exp[-1/b\tau_0 \int_0^T \exp(-E/kT') dT']. \quad (4)$$

Общий ток ТСД при температуре T может быть определен интегрированием уравнения (4), используя

$$C_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} P(E, 0)dE \quad (5)$$

и выражение для гауссовского распределения энергии в форме

$$D(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (6)$$

В этом случае $I(T)$ может быть выражен в виде

$$I(T) = \frac{C_0}{\tau_0\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-E/kT) \exp[-(E - E_0)^2/2\sigma^2] \exp\left[-\frac{1}{b\tau_0} \int_0^T \exp(-E/kT') dT'\right] dEa. \quad (7)$$

Заметим, что для систем MF_2 — LnF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Ln$ — лантаноид) при концентрации диполей $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ параметр уширения σ составляет $5 \cdot 10^{-3}$ эВ, т.е. порядка половины величины kT при T_m , равной температуре, при которой наблюдается максимум соответствующего пика ТСД. Рассмотрение более универсальных моделей, учитывающих также взаимодействия типа “диполь — неассоциированный ион примеси”, “диполь — кластер” и др., представляет пока значительную трудность, так как сложно однозначно определить вклад различных взаимодействий из-за неопределенности соотношения концентраций возможных дефектов.

Для свободно движущихся зарядов в образце ток ТСД равен

$$i(T) = Q \frac{\sigma_0}{\epsilon\epsilon_0} \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G_0/2}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\sigma_0}{b\epsilon\epsilon_0} \int_0^T \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G_0/2}{kT'}\right) dT'\right), \quad (8)$$

где Q — плотность заряда на электродах, полученная в результате поляризации, остальные обозначения обычные. В случае объемно-зарядовой поляризации из токов ТСД можно получить ту же информацию, что и при измерении электропроводности [11, 12].

Как уже отмечалось, в основе метода ТСД лежит неизотермическая электрическая релаксация, поэтому он дает непосредственную информацию о механизме электрической релаксации, термодинамических и кинетических параметрах электрически активных дефектов в ТЭЛ. С его помощью можно идентифицировать релаксационные процессы, обусловленные переносом дефектов ионной и электронной природы на микрорасстояния или реориентацией дипольных образований. При этом в случае объемно-зарядовой поляризации по данным ТСД можно определить энергию активации переноса, концентрацию ионных и элек-

тронных ловушек и время их релаксации, а также энергию активации равновесной проводимости и частотный фактор диффузионно-дрейфовой релаксации. В случае дипольной релаксации находятся энергия активации и время релаксации, концентрация диполей и их дипольный момент, параметр диполь-дипольного взаимодействия.

Поскольку метод ТСД оказывается чувствительным к структурным и фазовым превращениям, процессу агрегации дефектов и диссоциации комплексов дефектов, механическим напряжениям и деформациям, воздействию различных видов облучения, адсорбции и десорбции газов и т.д., то он несет также важную информацию о разных физико-химических явлениях, оказывающих заметное влияние на процесс электрической релаксации широкого класса твердых тел — ионных кристаллов, ТЭЛ, молекулярных кристаллов, стекло, цеолитов и т.д.

Различные ионные процессы, наблюдаемые методом ТСД, могут быть условно разбиты по температурной шкале на три области. В диапазоне от температуры жидкого гелия до температуры жидкого азота в ионных кристаллах наблюдается главным образом релаксация молекулярных центров и *off*-центров (центров смещения) — например, релаксация ионов малого радиуса Cu^+ в KCl [3]. От температуры жидкого азота до комнатной температуры основную роль играет дипольная релаксация, и при температурах выше комнатной — релаксация объемного, или пространственного, заряда. На рис. III.6.2 представлены спектры токов ТСД, иллюстрирующие все перечисленные выше ионные процессы.

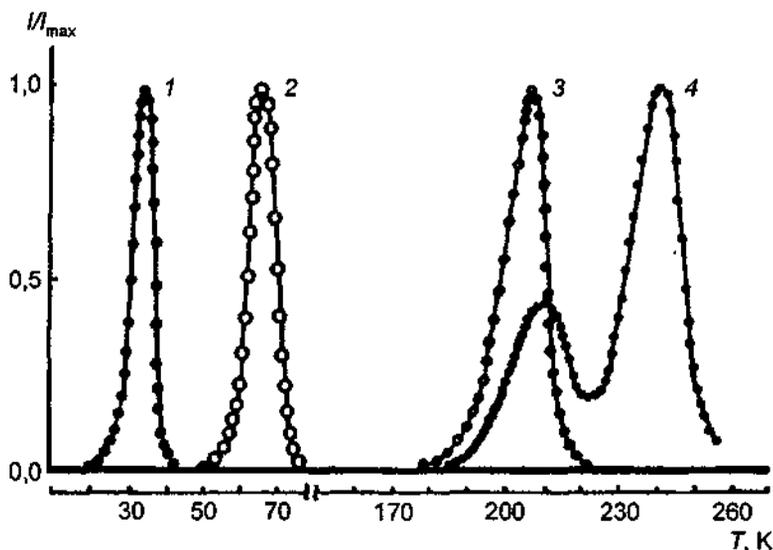


Рис. III. 6. 2. Спектры ТСД различных дипольных комплексов
1,2 — релаксация молекулярных ионов (NaI NCO), 2 — *off*-центров (KCl:Cu); 3,4 — дипольная релаксация: 3 — LiF:Mg , 4 — KCl:Se .

При изучении спектров ТСД, как и в любой спектроскопии, одним из важных этапов интерпретации полученных результатов является идентификация пиков ТСД. Для идентификации природы пиков, отвечающих за дипольную релаксацию либо перераспределение свободных носителей заряда, в каждом отдельном случае обычно предпринимается исследование влияния условий поляризации на поведение температуры максимума, T_m , и интенсивности линий ТСД. Согласно теории Кеслера [13–15] в случае дипольной релаксации положение T_m не зависит от условий поляризации, а определяется релаксационными параметрами.

рами дефектов, обладающих дипольным моментом, в то время как положение пика ТСД, связанного с релаксацией объемного заряда, является зависимым от напряженности поля и температуры поляризации.

На рис. III.6.3 представлены спектры ТСД системы $\text{CaF}_2 - \text{NdF}_3$ (0,01 мол.%) при различных условиях поляризации. Анализ приведенных спектров показывает, что пик ТСД с $T_m = 145,3$ К имеет дипольную природу, поскольку положение его максимума не зависит от E_p , и наблюдается пропорциональная зависимость амплитуды максимума тока от величины напряженности поля. Высокотемпературный пик отвечает за релаксацию объемного заряда, так как T_m этого пика существенно зависит от напряженности поля и температуры поляризации. Дополнительным свидетельством корректности соотношения этого пика с перераспределением свободных носителей заряда является совпадение энергии релаксации, полученной из анализа пика ТСД, и энергии активации миграции, определенной из данных по электропроводности, исследованной на этих же образцах в данной области температур.

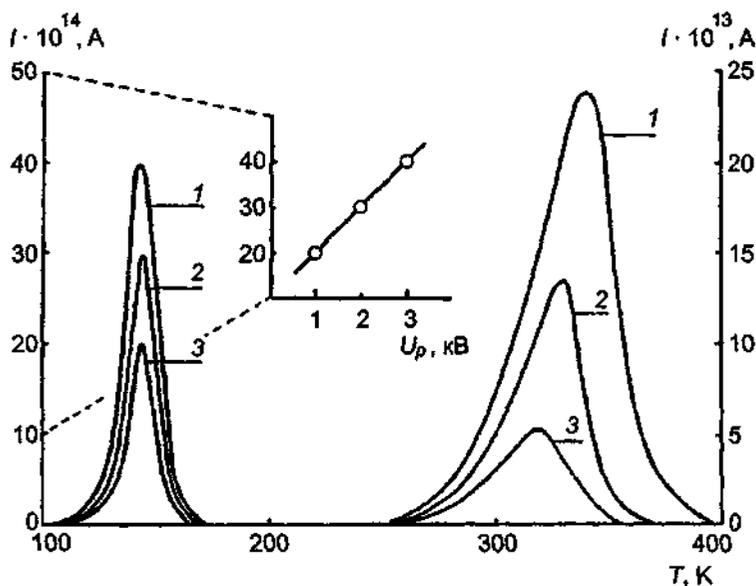


Рис III 6 3 Спектры ТСД $\text{CaF}_2 \text{NdF}_3$ (0,01 мол %) ($T_p = 273$ К, $t_p = 10$ мин)
1 — $E_p = 20$ кВ/см, 2 — $E_p = 15$ кВ/см, 3 — $E_p = 10$ кВ/см

Наиболее успешно метод ТСД используется для изучения дипольной релаксации и связанных с ней различных физико-химических процессов в ТЭЛ на основе гетеровалентных твердых растворов [16].

Известно, что при введении гетеровалентных примесных ионов в решетку типа NaCl , CaF_2 , LaF_3 и др. в кристаллах образуются квазихимические дипольные комплексы (избыточного либо недостающего заряда примесного иона), во многом определяющие электрофизические и целый ряд других физико-химических свойств легированных ТЭЛ. Исследование состояния примесных ионов, влияния их природы на энергетику ионного переноса позволяет глубже понять свойства легированных ТЭЛ. Изучение дипольной релаксации наиболее интенсивно проводилось на легированных кристаллах со структурой хлорида натрия — $\text{RbCl}:\text{NiCl}_2$ [17], $\text{KCl}:\text{MCl}_2$ (M — ЦЗМ, Ni, Mn) [18, 19], $\text{KCl}:\text{ZnCl}_2$ (KOCN , KCN) [20], $\text{KBr}:\text{LaOCl}(\text{K}_2\text{Se})$ [21], $\text{LiF}:\text{CaF}_2$ [22], флюорита — $\text{CdF}_2:\text{NaF}$ [23, 24], $\text{CaF}_2(\text{SrF}_2, \text{PbF}_2, \text{BaF}_2)\text{LaF}_3(\text{UF}_3)$ [25, 26], $\text{SrF}_2:\text{CeF}_3$ [27], $\text{BaF}_2:\text{LaF}_3$ [28, 29], $\text{BaF}_2:\text{LaF}_3(\text{GeF}_3, \text{CdF}_3, \text{TmF}_3)$ [30] и тисонита — $\text{LaF}_3:\text{CaF}_2$ [32]. Интерес к фторидам ЦЗМ не случаен, поскольку помимо непосредственного их применения как ТЭЛ эти неорганические материалы являются также модельными системами для изучения механизмов взаимодействия примесных ионов с решеткой кристалла. Уникальная возможность замещения катионов матрицы практически любым редкоземельным ионом позволяет анали-

зировать взаимодействие примеси с кристаллической решеткой как в ряду группы лантаноидов, так и в гомологической серии оснований [26].

На рис. III.6.4 представлены типы дипольных комплексов с локальной компенсацией заряда в системах MF_2-LnF_3 ($M = Ca, Sr, Pb, Ba, Ln$ —лантаноид) с тетрагональной, C_{4v} и тригональной, C_{3v} симметрией. Определение симметрии дипольных комплексов обычно основано на сопоставлении данных, полученных методами оптической и радиочастотной спектроскопии и измерений ТСД [33–38].

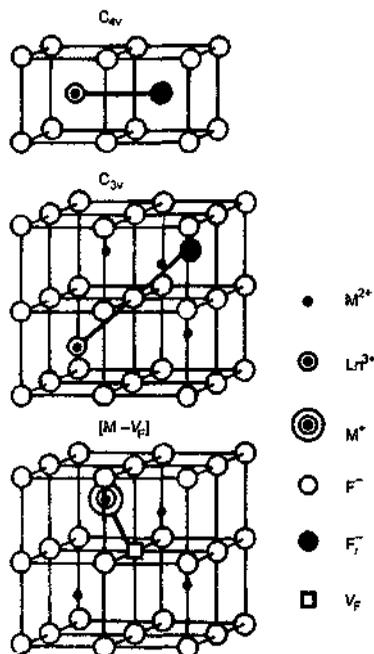


Рис III.6.4. Типы дипольных комплексов в системах MF_2-LnF_3 со структурой флюорита

В CaF_2-LnF_3 преобладающим типом являются тетрагональные дипольные комплексы, в то время как в SrF_2-LnF_3 и $\beta-PbF_2-LnF_3$ наблюдается переход от C_{4v} - к C_{3v} -дипольным комплексам в середине лантаноидного ряда. В BaF_2-LnF_3 обнаружены интенсивные пики ТСД, отвечающие C_{3v} -дипольным комплексам и лишь для BaF_2 с LaF_3 , HoF_3 и CeF_3 наблюдались пики ТСД, связанные также с релаксацией C_{4v} -комплексов. Описанная выше картина перехода комплексов одной симметрии к другой имеет вполне закономерный характер, если принять во внимание соотношение радиусов катионов матрицы ($R_{M^{2+}}$) и примесных катионов ($R_{Ln^{3+}}$), причем $R_{Ba^{2+}} > R_{Pb^{2+}} > R_{Sr^{2+}} > R_{Ca^{2+}}$. По мере увеличения $\Delta R = R_{M^{2+}} - R_{Ln^{3+}}$ междуузельному иону F^- , компенсирующему избыточный заряд Ln^{3+} ,

становится энергетически невыгодно занимать ближайшее междуузелье по оси C_4 и F_i^- переходит в более удаленное междуузелье по оси C_3 , уменьшая тем самым деформацию кристаллической решетки [35, 39].

Отличие ионных радиусов Ca^{2+} (1,26Å) и ионов редких земель La^{3+} (1,32Å) — Lu^{3+} (1,11Å) не столь велико, как для Sr^{2+} , Pb^{2+} и Ba^{2+} , поэтому образование комплексов C_{3v} в случае CaF_2-LaF_3 термодинамически невыгодно. В SrF_2 , $\beta-PbF_2$ и BaF_2 ($R_{Sr^{2+}} = 1,39 \text{ Å}$; $R_{Pb^{2+}} = 1,45 \text{ Å}$; $R_{Ba^{2+}} = 1,52 \text{ Å}$) разница ΔR становится существенно большей, чем в CaF_2-LnF_3 , и, следовательно, наблюдается преобладание комплексов C_{3v} .

Типичные спектры ТСД, отвечающие за релаксацию разных дипольных комплексов в системах MF_2-LnF_3 , приведены на рис. III.6.5. Из него очевидно, что уменьшение $R_{Ln^{3+}}$ и увеличение $R_{M^{2+}}$ ведет к переходу от тетрагональных комплексов C_{4v} к тригональным C_{3v} . На рис. III.6.6 представлены

результаты, свидетельствующие о существенном влиянии природы катионов матрицы и редкоземельных ионов на энергию релаксации дипольных комплексов C_{4v} и C_{3v} . В случае тетрагональных комплексов понижение энергии релаксации объясняется существенной локальной деформацией кристаллической решетки около примесных ионов.

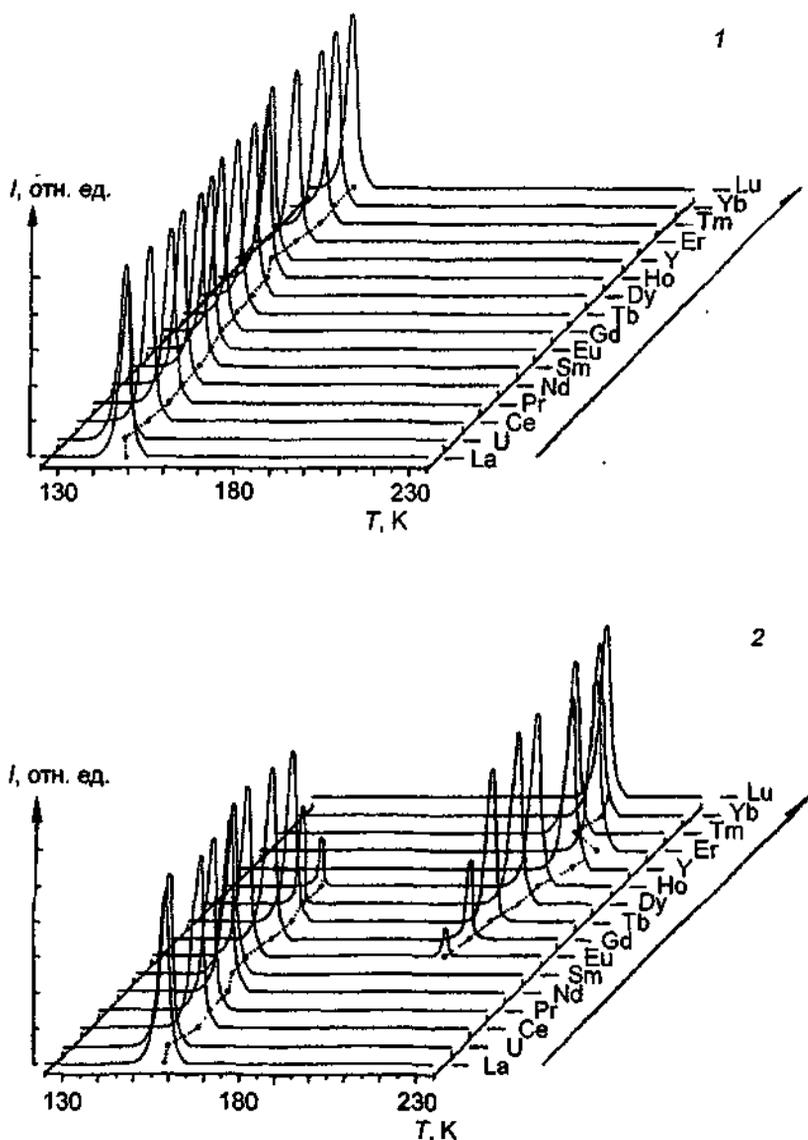
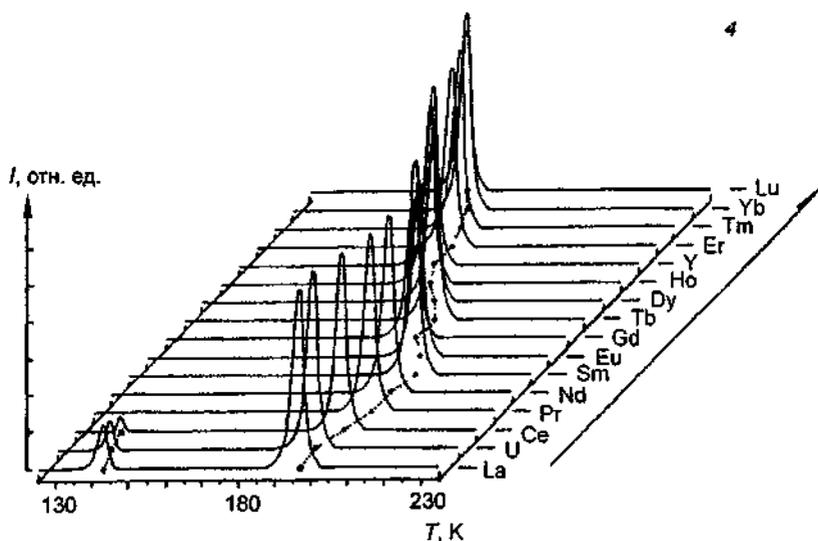
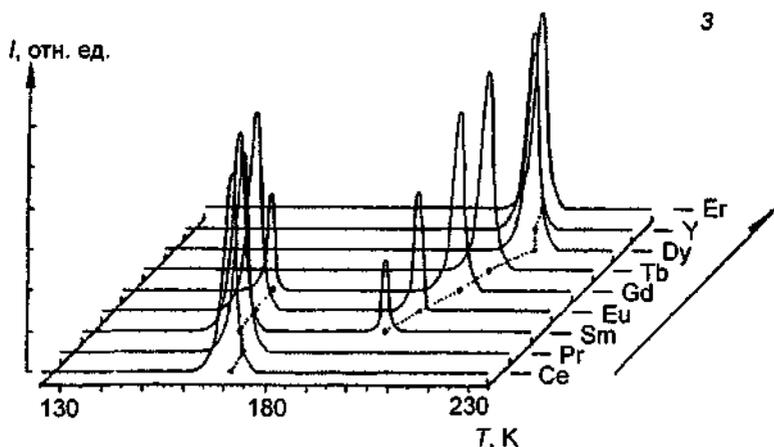


Рис. III.6.5. Спектры ТСД дипольных комплексов $[Ln^{3+}-F]$ в кристаллах со структурой флюорита.
 1 — CaF_2 ; 2 — SrF_2 ; 3 — $\beta-PbF_2$; 4 — BaF_2 .



Продолжение рис. III.6.5.

Для тригональных C_{3v} -комплексов сложный характер зависимости энергии реориентации E от $R_{Ln^{3+}}$ в SrF_2 , β - PbF_2 и BaF_2 (рис. III.6.6) можно интерпретировать следующим образом. На процессы реориентации F_1^- , входящих в состав C_{3v} -комплексов, локальная деформация решетки оказывает большее влияние, чем в случае C_{4v} -комплексов. Детальный расчет деформации решетки в рамках модели обменных зарядов показывает, что расстояние между Ln^{3+} и компенсатором F_1^- с уменьшением $R_{Ln^{3+}}$ становится не меньше, а больше по сравнению с неискаженной точечной моделью [39, 40]. Это происходит за счет того, что сила отталкивания между компенсатором и узловым ионом фтора, находящимся между F_1^- и Ln^{3+} , больше электростатического притяжения между Ln^{3+} и F_1^- , чем, видимо, можно объяснить начальное увеличение E в случае C_{3v} -комплексов с уменьшением $R_{Ln^{3+}}$. В результате E достигает своего максимального значения для Er^{3+} в SrF_2 , Dy^{3+} в β - PbF_2 , Sm^{3+} в BaF_2 .

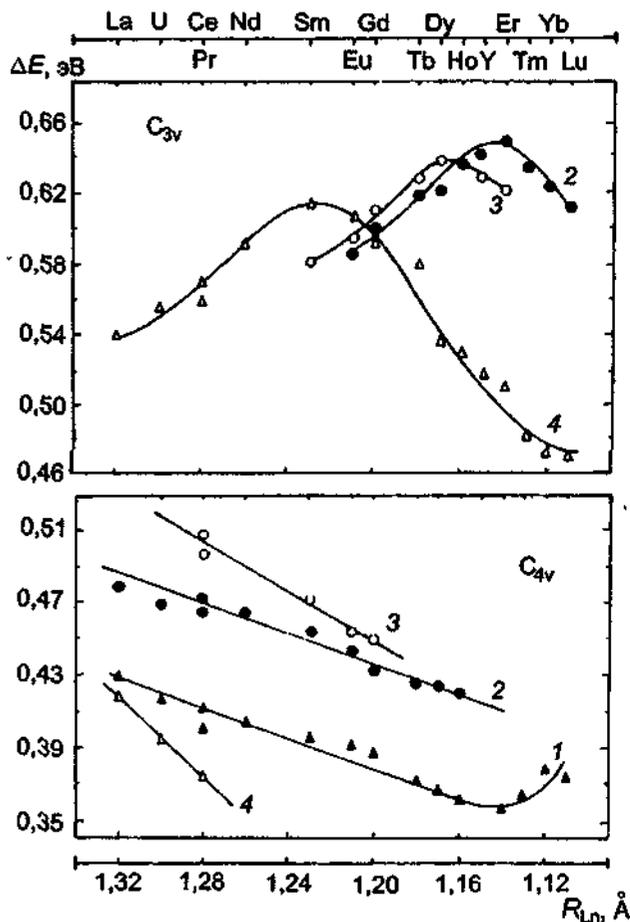


Рис. III.6.6. Зависимость энергии релаксации дипольных комплексов в твердых растворах $\text{MF}_2:\text{LnF}_3$ от ионного радиуса катионов примеси: $M = \text{Ca}$ (1), Sr (2), Pb (3), Ba (4).

В то же время релаксация ионов фтора ограничивается отталкивающим взаимодействием между ними. При дальнейшем росте $R_{\text{Ln}^{3+}}$ возможна релаксация ионов Ln^{3+} внутри куба, образованного ближайшими к Ln^{3+} узловыми ионами фтора, вдоль тригональной оси кристалла по направлению к компенсирующему избыточный заряд иона Ln^{3+} междоузельному иону фтора F_i^- . Как следствие этого, наблюдается уменьшение T_M пиков ТСД. Результаты работ по электронно-парамагнитному и двойному электронно-ядерному резонансу в данных системах подтверждают приведенный выше механизм релаксации [33]. Известно, что проблема стабильности C_{4v} - и C_{3v} -дипольных комплексов $[\text{Ln}^{3+} - \text{F}_i^-]$ тесно связана с кинетикой их релаксации. В работе [40] показано, что метод ТСД может быть использован для установления альтернативных путей релаксации междоузельных ионов фтора F_i^- , входящих в состав выше названных комплексов. Так, например, анализ данных ТСД для систем $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$, Gd^{3+} , Ho^{3+} позволил определить различие энергий релаксации между двумя типами диполей $\Delta E_{12} = E_{12} - E_{21}$ (где E_{12} и E_{21} — соответствующий потенциальный барьер прыжка F_i^- из первой во вторую координационную сферу и наоборот) — 0,068 эВ (для $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$), 0,051 эВ ($\text{SrF}_2:\text{Gd}^{3+}$), 0,087 эВ ($\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$). Эти данные позволяют предположить, что в случае реориентации тригональных комплексов для систем, где имеются лишь C_{3v} -комплексы, преимущественными прыжками являются лишь прямые прыжки F_i^- по C_{3v} -междоузлиям. Зависимость ΔE_{12} от $R_{\text{Ln}^{3+}}$ свидетельствует, что в том случае, когда наряду с C_{4v} -комплексами присутствуют C_{3v} -комплексы, релаксация последних может осуществляться через

позиции "первой междоузельной сферы", а релаксация тетрагональных комплексов происходит без участия второй междоузельной сферы.

Исследования дипольной релаксации успешно выполнялись методом ТСД и для других солевых ТЭЛ (NH_4Cl [42], $\text{CaCO}_3:\text{Mg}^{2+}$ [43]).

Метод ТСД оказался чрезвычайно информативным при изучении и процессов кластерообразования в гетеровалентных твердых растворах. Известно, что при увеличении концентрации гетеровалентных примесных ионов в бинарных матрицах ТЭЛ наблюдаются процессы кластеризации примеси, заметно влияющие на электрофизические и другие физико-химические свойства рассматриваемых материалов.

Процессы кластерообразования наиболее полно изучены методом ТСД для ионных кристаллов со структурой хлорида натрия [45–49] и кристаллов со структурой флюорита [25, 26, 50–54]. При увеличении концентрации LnF_3 в MF_2 помимо изолированных дипольных комплексов C_{4v} и C_{3v} образуются сложные кластеры. При концентрации $\text{LnF}_3 > 0,1$ мол.% в спектрах ТСД отчетливо обнаруживаются пики, лежащие в более высокотемпературной области, чем пики, отвечающие за реориентацию одиночных дипольных комплексов [26]. На рис. III.6.7 представлены спектры ТСД $\text{CaF}_2:\text{NdF}_3$ (0,3 мол.%). При этой концентрации высокотемпературный пик сопоставим по интенсивности с пиком C_{4v} -комплекса. Для доказательства агрегационной природы высокотемпературного пика использовалась способность агрегатов разрушаться под действием ионизирующего излучения. Сравнивая кинетику распада высокотемпературного пика с результатами, полученными методами оптической и радиочастотной спектроскопии [44], было установлено, что данный пик вызывается релаксацией агрегатов типа $\text{C}_{2v} [\text{Ln}^{3+}-\text{F}_i]$, так как при действии жесткой радиации происхо-

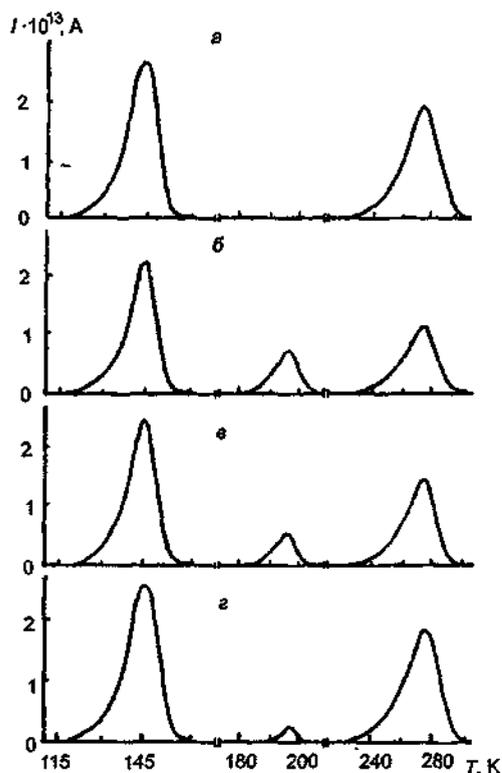


Рис. III.6.7. Спектры ТСД системы $\text{CaF}_2:\text{NdF}_3$ (0,3 мол.%).

a — необлученные кристаллы; *б* — облученные быстрыми электронами (300 К, доза 10^7 рад); *в* — облученные кристаллы после отжига (373 К, 1 ч); *г* — облученные кристаллы после отжига (373 К, 2 ч).

дит накопление смещенных из узлов кристаллической решетки CaF_2 ионов F^- , легко захватываемых дипольными комплексами $[\text{Nd}^{3+} - \text{F}]$.

Для получения более адекватной картины первичных стадий процесса кластеризации примесных компонент в исследуемых матрицах, параллельно с ТСД, проводится изучение спектров ЭПР с применением соответствующих ЭПР-зондов, например, Mn^{2+} либо Gd^{3+} , введенных в данные легированные матрицы в малых концентрациях [53]. Метод ТСД также используется для анализа физико-химических процессов в ионной подсистеме тонкопленочных СИП. В частности, было проведено детальное рассмотрение ионной релаксации в тонкопленочных ТЭЛ (с преимущественной фтор-ионной проводимостью) на основе $\beta\text{-PbF}_2$ [55] и LaF_3 [56]. Изучение спектров ТСД дает существенную информацию при исследовании процессов переноса ионов натрия в стеклообразных ТЭЛ [57]. В последнее время метод ТСД получил свое развитие в виде нового метода фракционной (дробной) поляризации для исследования в первую очередь молекулярного движения, физической и морфологической структуры, прежде всего аморфных материалов и полимеров [58].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Bucci C, Fieschi R // Phys Rev Lett 1964 Vol 12, N 2 P 16
- 2 Bucci C, Fieschi R, Guidi G // Phys Rev 1966 Vol 148, N 2 P 816
- 3 Radhakrishna S, Haridoss S // Crystal Lattice Defects 1978 Vol 7 P 191
- 4 Горюховатский Ю А Основы термодеполаризационного анализа М., 1981
- 5 Laredo E, Puma M, Suarez N, Figueroa D R // Phys Rev 1981 Vol B 18, N 10 P 2857
- 6 Lenting B P, Numan J A J, Bivvank E J, Hartog H W // Phys Rev B 1976 Vol 14, N 9 P 1811
- 7 Wapenaar K E D, Koekkoek H G, van Turnhout J // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 2 P 225
- 8 Roos A, Buys M, Schoonman J // Radiation Effects 1983 Vol 75(4) P 47
- 9 Shelly R D, Miller G R // J Solid State Chem 1970 Vol 1 P 218
- 10 Van Weperen W, den Hartog H W // Phys Rev 1978 Vol B 18, N 10 P 2857
- 11 Kessler A, Appel W // Radiation Effects 1983 Vol 75 P 85
- 12 Kessler A // J Physique 1980 T 41 P 6
- 13 Kessler A, Pfluger R // J Phys C Solid State Phys 1978 Vol 11 P 3375
- 14 Kessler A // J Electrochem Soc 1976 Vol 123, N 8 P 1236
- 15 Kessler A, Pfluger R // J Electrostatics 1977 Vol 3 P 93
- 16 Kessler A // Phys Stat Sol (a) 1985 Vol 90, N 2 P 715
- 17 Мурин И В, Корнев Б Ф, Глузов О В // Физ тв тела 1976 Т 18, № 11 С 3372
- 18 Мурин А Н, Мурин И В, Корнев Б Ф // Физ тв тела 1975 Т 17, № 8 С 2445
- 19 Grawford J H, Matthews G E // J Phys France 1976 Vol 37 Suppl C7 P 294
- 20 Muller M, Fabris J L, Oliveira L e a // Proc XII Intern conf on defects in insulating materials 1993 Vol 2 P 771
- 21 Vassilikou-Dova A B, Eftaxias K, Kostopoulos D // Ibid P 813
- 22 Papathanassion A N, Grammatikakis J, Bogris N // Ibid P 801
- 23 Kessler A // J Phys C Solid State Phys 1981 Vol 14 P 4357
- 24 Kessler A // J Phys Cond Matter 1989 Vol 1, N 11 P 2087
- 25 Мурин И В, Глузов О В // Журн физ химии 1982 Т LVI, № 5 С 1079
- 26 Murin I V, Gussner W // Solid State Ionics 1992 Vol 53-56 P 837
- 27 Van Weperen W, Lenting B P M, Bivvank E I, den Hartog H W // Phys Rev B 1977 Vol 16, N 10 P 2953
- 28 Мурин И В, Глузов О В, Рейтеров В М // Физ тв тела 1979 Т 21, № 1 С 298
- 29 Murin I V, Murin A N, Gluzov O V // Proc Intern conf on defects in insulating crystals 1981 P 508
- 30 Suarez N, Laredo E, Lorenzo F e a // Solid State Ionics 1990 Vol 38, N 1-2 P 63
- 31 Kessler A, Hoger R, Murin I V // Mat Res Bull 1981 Vol 16 P 1185
- 32 Roos A, Buys M, Wapenaar K E D, Schoonman J // J Phys Chem Solids 1985 Vol 46, N 6 P 655
- 33 Crystals with the fluorite structure / Ed W Hayes Oxford, London, 1974
- 34 Heist R N, Fong F K // Phys Rev 1970 Vol B1 P 2970
- 35 Акутин А А // Парамагнитный резонанс Сб статей Казань, 1969 Вып 5 С 74
- 36 Hasan Z // Sol Stat Commun 1990 Vol 73, N 2 P 109

- 37 *Dee W P, Manthey W I, McMure D S* // *Phys Rev B* 1989 Vol 40 P 9930
 38 *Казанский С А* // *Письма в Журн эксперим и теор физики* 1983 Т 38, № 9 С 430
 39 *Давыдова М П, Малкин Б З, Столов А Л* // *Спектроскопия кристаллов / Под ред А А Каминского Л*, 1978 С 27
 40 *Айзенберг И Б, Давыдова М П, Малкин Б З и др* // *Физ тв тела* 1973 Т 15, № 5 С 1345
 41 *Мурин И В, Глузов О В, Рейтеров В М* // *Физ тв тела* 1981 Т 23, № 3 С 702
 42 *Kessler A, Betz E* // *J Chem Phys* 1980 Vol 75, N 5 P 2495
 43 *Bogris N G, Grammatikakis J, Papathanasston A N, Vassilikou-Dova A B* // *Proc XII Intern conf on defects in insulating materials* 1993 Vol 2 P 804
 44 *Brun A, Dansas P, Beniere F* // *J Phys Chem Solids* 1974 Vol 35, N 1 P 249
 45 *Мурин И В, Корнев Б Ф, Глузов О В* // *Физ тв тела* 1977 Т 19, № 3 С 893
 46 *Unger S, Perlman M* // *Phys Rev* 1974 Vol B10 P 3692
 47 *Unger S, Perlman M* // *Phys Rev* 1972 Vol B6 P 3973
 48 *Naberhus S, Fong F* // *J Chem Phys* 1972 Vol 56, N 4 P 1174
 49 *Verduquel H G, Hernandez J A, Flores C J* e a. // *Phys Rev B* 1991 Vol 43, N 2 P 1781
 50 *Laredo E, Suarez N, Bello A, Puma M* // *Solid State Ionics* 1990 Vol 37, N 2-3 P 103
 51 *Suarez N, Diaz M, Bello A, Laredo E* // *Proc XII Intern conf on defects in insulating materials* 1993 Vol 2 P 810
 52 *Valerio M E G, Trzesniak P, Blak A R, Cladwick A V* // *Ibid* P 789
 53 *Laredo E* // *Ibid* P 180
 54 *Diaz M, Laredo E, Suarez N* e a // *Radiation effects and defects in solids* 1991 Vol 119-121 P 387
 55 *Conturier G, Salaridene J, Danto Y, Stribr C* // *Solid State Ionics* 1984 Vol 13, N 1 P 39
 56 *Labidi F, Morcos J, Salaridene J* // *Solid State Ionics* 1989 Vol 34, N 1 P 1
 57 *Chi-Ming Hong, Day D* // *J Mater* 1979 Vol 14, N 8 P 2493
 58 *Farnque H S* // *J Mat Sci* 1995 Vol 30 P 5210

§7. Термоэлектрические измерения

Экспериментальная ячейка для измерения возникающей термоЭДС содержит электроды, обратимые по подвижным частицам в ТЭЛ. При этом на границах электрод/ионный проводник возникают скачки потенциалов, температурная зависимость которых определяет гетерогенную составляющую коэффициента термоЭДС, $\Theta_{\text{гет}}$. Эта величина может быть найдена с учетом условия равенства на границе электрохимических потенциалов частиц в СИП ($\bar{\mu}^{\text{СИП}}$) и электроде А ($\bar{\mu}^{\text{А}}$) (напомним, что электрод А обратим по отношению к токонесящим ионам в СИП):

$$\bar{\mu}^{\text{СИП}} = \bar{\mu}^{\text{М}} \quad (1)$$

Воспользовавшись определением $\bar{\mu}$, из (1) находим изменение скачка потенциала с температурой на границе. Это и есть гетерогенная составляющая коэффициента термоЭДС:

$$\Theta_{\text{гет}} = [\varphi(T + \Delta T) - \varphi(T)] / \Delta T = (1/q) d(\bar{\mu}^{\text{СИП}} - \bar{\mu}^{\text{М}}) / dT. \quad (2)$$

Полный коэффициент термоЭДС ячейки определяется суммой гомогенной (см. §1) и гетерогенной составляющих, т.е. с учетом уравнения (30) из §1 и формулы (2) дается соотношением

$$\Theta = \frac{1}{q} \left[-S_i^{\text{СИП}} - \frac{Q^*}{T} - \frac{d\bar{\mu}^{\text{СИП}}}{dT} + \frac{d\bar{\mu}^{\text{СИП}}}{dT} - \frac{d\bar{\mu}^{\text{М}}}{dT} \right] = \frac{1}{q} \left[-\frac{Q^*}{T} - S_i^{\text{СИП}} - S_i^{\text{М}} \right]. \quad (3)$$

Здесь индекс i относится к подвижным ионам в СИП и учтено, что $\frac{d\bar{\mu}^{\text{М}}}{dT} \approx \frac{\partial \bar{\mu}^{\text{М}}}{\partial T} = -S_i^{\text{М}}$, где $S_i^{\text{М}}$ — энтропия частиц сорта i в электроде М. При выводе (3) не рассматривалась возмож-

ность существования составляющей Θ , обусловленной подвижными частицами в электроде (в случае металлического электрода — электронов). Этот эффект легко учитывается введением дополнительного слагаемого типа (3) для подвижных частиц в электроде и скачка потенциала на второй границе.

Температурная зависимость термоЭДС может быть изучена двумя методами: дифференциальным и интегральным [1, 2]. При применении дифференциального метода между концами образца поддерживают небольшую постоянную разность температур с помощью дополнительного нагревателя, а основной нагреватель регулирует среднюю температуру образца. В интегральном методе один конец образца поддерживают при постоянной температуре T_0 , а другой нагревают до температуры T . Интегральная термоЭДС, возникающая на концах ячейки, зависит от температуры горячего конца T . Из анализа температурной зависимости интегральной термоЭДС находят различные параметры. Значительные ошибки интегрального метода связаны с большим значением перепада температур $\Delta T = T - T_0$, поэтому он не получил широкого распространения при исследовании ионных проводников.

Как следует из определения коэффициента термоЭДС (см. (3), §1), измерение Θ сводится к нахождению ЭДС и разности температур ΔT на образце. Для установления ΔT применяют дифференциальную термопару, а возникающую на концах образца ЭДС измеряют с помощью электрометров с большим входным сопротивлением (более 10^{14} Ом) (рис. III.7.1).

Рис III 7 1 Схема измерения термоЭДС

1 — электроды, 2 — образец СИП, 3 — дополнительный нагревательный элемент; 4 — дифференциальная термопара. I — электрометр, II — вольтметр, III — самоиндукс

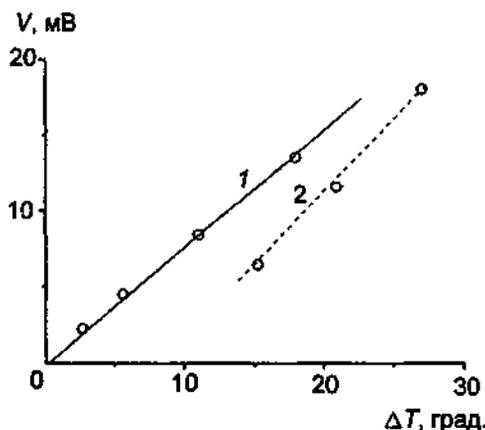
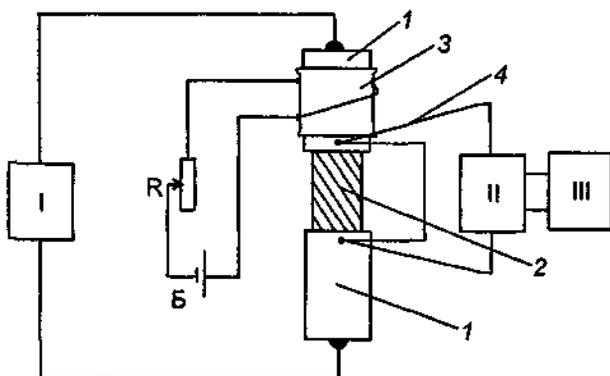


Рис III 7 2 Зависимость термоЭДС $RbAg_4I_5$ (пленка) от градиента температуры ΔT
1 — прямой ход, 2 — обратный ход (по [3])

Существенной проблемой является выбор материала электрода, который должен быть обратимым по отношению к токопроводящим ионам. Однако даже при использовании обратимых электродов в равновесных условиях ($\Delta T = 0$) существует начальная "паразитная" ЭДС, связанная с физической неоднородностью поверхности электродов, разным механическим состоянием электродов и неконтролируемыми микрон неоднородностями поверхностей электродов. Поэтому Θ определяется по наклону линейной зависимости ЭДС (V) от ΔT , как показано на рис. III.7.2. Для повышения точности определения Θ рекомендуется регистрировать зависимость $V(\Delta T)$ при увеличении и уменьшении градиента температуры.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Глазов В М, Охотин А С, Боровикова Р П, Пушкарский А С Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников М, 1969
- 2 Глазов В М, Вобст М, Тимошенко В И Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников М, 1989
- 3 Боровков В С, Иванов-Шич А К, Цветнова Л А // Электрохимия 1980 Т 16, № 12 С 1880

§8. Эффект Холла

Эффект Холла заключается в изменении электрического состояния проводника при воздействии магнитного поля. Если в пластинке, помещенной в магнитное поле B , как показано на рис. III.8.1, идет электрический ток I , то на движущуюся заряженную частицу q бу-

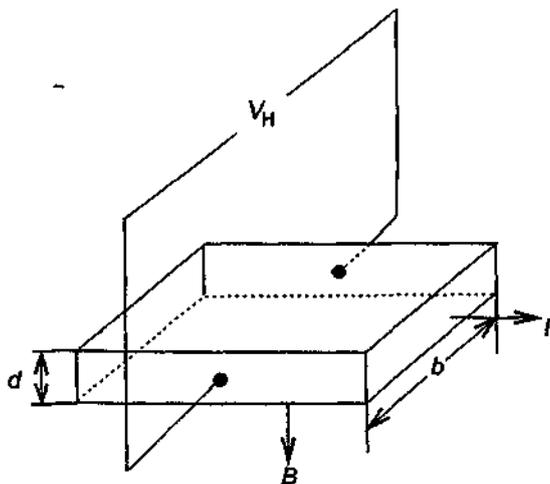


Рис III 8 1 Схема измерения эффекта Холла

дет действовать сила в направлении, перпендикулярном к магнитному полю и электрическому току. Таким образом, в этом направлении возникнет электрическое поле, и между гранями пластин создается разность потенциалов

$$V_H = R_H IB / d, \quad (1)$$

где d — толщина образца; R_H — постоянная Холла. Знак разности потенциалов V_H определяется знаком носителей заряда и их подвижностью. В случае свободных носителей одного типа $R = (1/nq)$ и холловская подвижность дается соотношением

$$u_H = V_H / bEB, \quad (2)$$

где E — электрическое поле и b — расстояние между холловскими зондами. Таким образом, из измерений эффекта Холла в рамках различных подходов можно найти микроскопические характеристики исследуемого материала.

Методы измерения эффекта Холла можно разделить на четыре основные группы [1–3].

Метод постоянного тока и постоянного магнитного поля. Холловское напряжение рассчитывается по формуле (1), а значительная часть паразитных напряжений элиминируется при четырех измерениях при прямом и обратном направлениях пропускания тока и двух направлениях наложения магнитного поля. Следует подчеркнуть, что для получения холловских напряжений, превышающих уровень шумов, необходимо использовать высокие поля и плотности токов. Такие требования очень затрудняют проведение экспериментов.

Метод постоянного тока и переменного магнитного поля. В случае использования переменного магнитного поля $B = B_0 \sin \omega t$ на образце возникает холловское напряжение

$$V_H = (R_H I B_0 \sin \omega t) / d.$$

Метод осложняется появлением индукционных напряжений, которые могут быть “отсечены” использованием “фазочувствительных” детекторов.

Метод переменного тока и постоянного магнитного поля. Пусть через образец протекает переменный ток $I = I_0 \sin \omega t$. Тогда для холловского напряжения можно записать

$$V_H = (R_H B I_0 \sin \omega t) / d.$$

Этот метод не содержит индукционных напряжений.

Метод переменного тока и переменного магнитного поля. Если ток, проходящий через образец, и приложенное магнитное поле имеют одинаковую частоту ω_0 , то для V_H можно записать

$$V_H = (R_H I_0 B_0 \sin^2 \omega_0 t) / d,$$

т.е. холловский сигнал представляет собой пульсирующее постоянное напряжение. При использовании тока и магнитного поля разной частоты, т.е. $I = I_0 \sin \omega_1 t$ и $B = B_0 \sin \omega_2 t$, холловское напряжение будет

$$V_H = (R_H / d) I_0 B_0 \sin(\omega_1 t) \sin(\omega_2 t) = R_H (I_0 B_0 / 2d) [\cos(\omega_1 - \omega_2)t - \cos(\omega_1 + \omega_2)t].$$

Холловский сигнал легко выделить при использовании селективных усилителей переменного тока. При этом значительно снижается уровень шума и повышается чувствительность.

Основное преимущество этого метода при его применении для изучения ионных проводников — подавление эффекта поляризации границы электрод/образец.

Методы, использующие пропускание переменного тока и постоянное или переменное магнитное поле, были апробированы для изучения эффекта Холла в α -AgI, $RbAg_4I_5$, $C_3H_6NAg_5I_6$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кучис Е В Методы измерения эффекта Холла М, 1967
- 2 Кучис Е В Методы исследования эффекта Холла. М, 1974
- 3 Вейсс Р Физика твердого тела / Пер с англ М, 1968

§9. Числа переноса

Определение чисел переноса было дано в § 3.1 (формулы (19)–(20)). В простейшем случае числа переноса могут быть получены с помощью закона Фарадея — путем нахождения масс веществ, переносимых ионами разных сортов, и сопоставления этих величин с полным количеством электричества, пропущенного через ЭХЯ. При этом следует помнить, что электронная составляющая тока не принимает участия в переносе вещества. Этот исторически первый в применении к изучаемым веществам метод был разработан Тубандтом [1–4], подробно описан в монографии Лидьярда [5] и критически рассмотрен Бенье [6].

Рассмотрим для простоты бинарное соединение MX ; три образца (таблетки) MX помещают в ячейку (рис. III.9.1) между металлическим анодом M и инертным катодом с электронной проводимостью K :

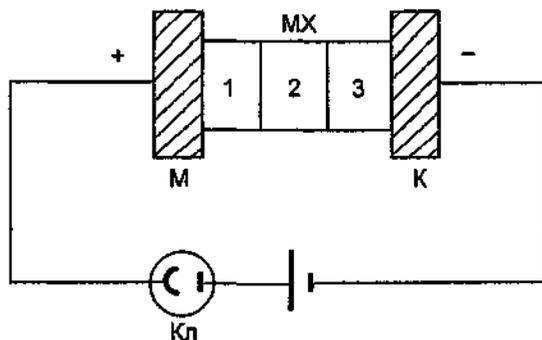
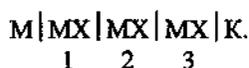


Рис. III.9.1. Схема ячейки для измерения чисел переноса по методу Тубандта.

M — анод; K — катод (инертный электрод); Кл — кулонометр.

После прохождения тока (в течение длительного времени) катод K взвешивается вместе с образцом 3, в то время как анод и образцы 1 и 2 взвешиваются отдельно. Предположим, что электролит MX характеризуется числами переноса t_+ и t_- , которые описывают перенос тока катионами и анионами соответственно. В согласии с законом Фарадея количество металла, растворившегося на аноде при пропускании количества электричества Q , составляет [7, 8]

$$\Delta m_a = -\lambda_M(t_+ + t_-)Q,$$

где $\lambda_M = M/z$ — электрохимический эквивалент металла; M и z — атомная масса и валентность компонента M . Если электронная проводимость мала, то $t_+ + t_- = 1$. Изменение массы образца 1 складывается из количества вещества M , “вошедшего” в образец 1 из анода, количества вещества X , пришедшего от катода, и количества вещества M , ушедшего к катоду, т.е.

$$\Delta m_1 = \lambda_M Q + \lambda_X t_- Q - \lambda_M t_+ Q = (\lambda_X + \lambda_M) t_- Q.$$

Поскольку $\lambda_X + \lambda_M = \lambda_{\text{MX}}$ то

$$\Delta m_1 = \lambda_{\text{MX}} t_- Q.$$

Масса образца 2 должна остаться неизменной, так как через образец в обоих направлениях проходит одно и то же количество ионов разного знака.

При прохождении тока через катод и образец 3 на катоде выделяется $\lambda_M Q$ вещества М. На эту же величину уменьшается масса образца 3. Одновременно в этот образец из образца 2 перейдет $\lambda_{M^+} Q$ ионов M^+ , а обратно $\lambda_{X^-} Q$ ионов X^- . Поэтому

$$\Delta m_{(3+K)} = \lambda_M Q - \lambda_M Q + \lambda_{M^+} Q - \lambda_{X^-} Q = (\lambda_{M^+} - \lambda_{X^-}) Q.$$

Таким образом, по изменению массы образцов и электродов можно определить парциальные числа переноса ионов. На рис. III.9.2 приведена диаграмма изменения массы отдельных частей ЭХЯ для гипотетического кристалла МХ (для которого выполняется условие $\lambda_M = \lambda_X$).

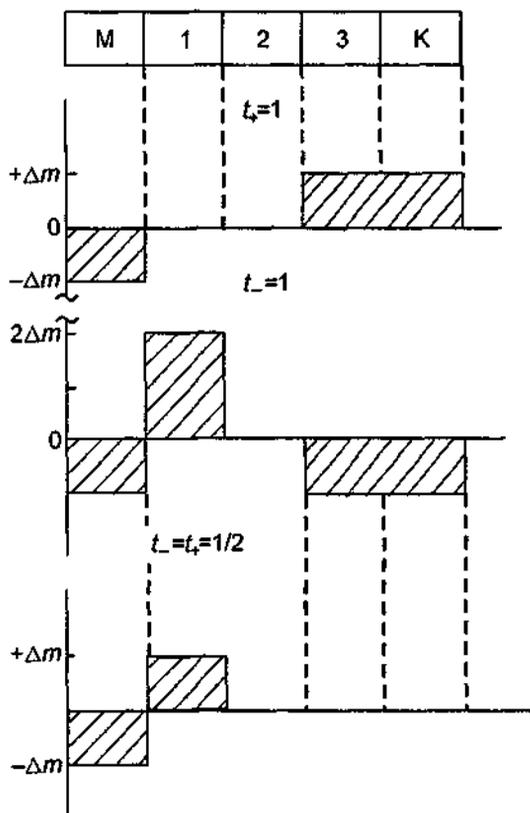
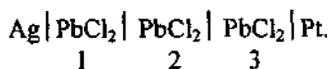


Рис. III 9.2. Диаграмма изменения массы образцов для схемы Тубандта.

Тубандтом [2] были изучены числа переноса в $PbCl_2$ с использованием ячейки



После пропуска тока и разделения ячейки на отдельные компоненты оказалось, что масса анода уменьшилась на величину, равную количеству серебра, прошедшего через кулонометр. Масса образца 2 не изменилась, однако масса образца 1 увеличилась на массу $AgCl$, соответствующую количеству электричества Q , прошедшему через систему. Масса

Диапазон частот внешнего переменного электрического поля, накладываемого на образец, варьируется от 10^{-6} до 10^{12} Гц. В таком диапазоне удается изучать диэлектрические объемные свойства образцов и электродные процессы, протекающие на межфазных границах (рис. III.10.1). Разные экспериментальные методики применяются для работы в различных частотных диапазонах: мостовые — от 10^{-2} до 10^{10} Гц; резонансные — от 10^3 до 10^8 Гц; резонаторные — от 10^9 до 10^{11} Гц; волноводные — от 10^{10} до 10^{12} Гц.

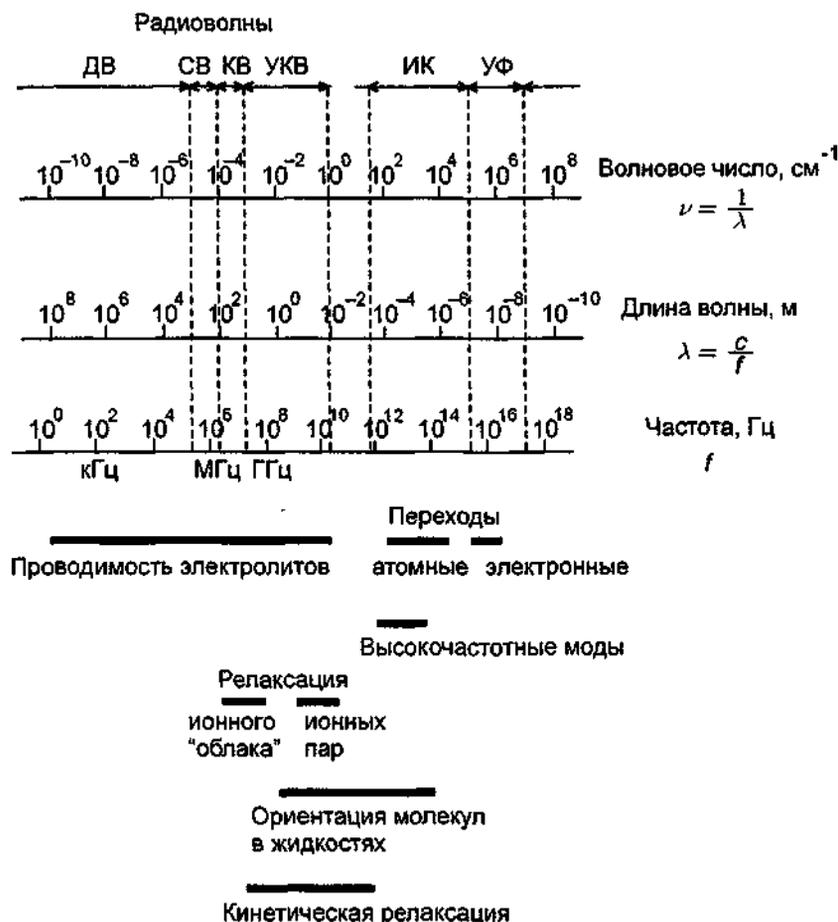


Рис. III 10 1 Процессы и частотные области, которые дают вклад в обобщенную проводимость.

Существует еще ряд методик временной спектроскопии, также позволяющих изучать нестационарные процессы в ТЭЛ, которые можно разбить на три основные группы: исследование переходных процессов в системах при наложении скачка напряжения, перекрываемый диапазон частот — от 10^{-6} до 10^6 Гц; импульсные волноводные методики, которые перекрывают диапазон 10^7 – 10^{12} Гц; методики, использующие шумовые сигналы для диапазона $0,1$ – 10^6 Гц.

При исследовании СИП, начиная с пионерской работы Бауэрли [1], наибольшее распространение получили методы наложения гармонического сигнала с частотой ω на изучае-

мый объект. Электрохимическая цепь может быть описана двумя путями (рис. III.10.2): во-первых, на основе теоретического рассмотрения процессов, протекающих в системе, т.е. создание физической, а затем и математической моделей; во-вторых, получение зависимостей электрического отклика системы на внешнее возбуждение и конструирование электрической эквивалентной схемы (ЭЭС) из простейших элементов, имеющей аналогичный отклик. На окончательном этапе происходит сопоставление физической (математической) модели и ЭЭС и оценка параметров микроскопической модели. Описанный метод получил название метода импедансной спектроскопии.



Рис. III.10.2. Теоретический и экспериментальный пути изучения ЭХЯ.

В последние годы этот метод широко используется в ионике твердого тела, поскольку с его помощью удается получить существенную информацию о процессах, протекающих как в объеме, так и на границе электрод/исследуемый объект [2–8].

10.1. Основные концепции метода импедансной спектроскопии

Пусть переменное напряжение $V = V_0 \exp(j\omega t)$ наложено на ЭХЯ, т.е. образец с электродами. Тогда через ячейку будет протекать электрический ток $I^* = I_0 \exp[j(\omega t + \varphi)]$, причем в общем случае ток может быть сдвинут по фазе на угол φ относительно напряжения. Полное комплексное сопротивление (импеданс) Z^* ячейки определяется в соответствии с обобщенным законом Ома следующим образом:

$$\begin{aligned}
 Z^* = V/I^* &= V_0 \exp(j\omega t) / I_0 \exp[j(\omega t + \varphi)] = (V_0/I_0) \exp(-j\varphi) = \\
 &= Z \cos\varphi - jZ \sin\varphi = Z' - jZ''
 \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь Z' , Z'' — активная и реактивная составляющие импеданса. Наряду с сопротивлением рассматривают и комплексную проводимость:

$$Y^* = 1/Z^* = Y' + jY'' \quad (2)$$

Для одновременного обозначения импеданса и адмиттанса используют название “иммиттанс”.

Нетрудно видеть, что для чисто активного сопротивления R имеем $Z'_R = R$, $Z''_R = 0$ и $Y'_R = 1/R$, $Y''_R = 0$. В плоскости Z' , Z'' сопротивление R представлено точкой на оси Z' при

любой частоте ω (рис. III.10.3, а). При замене сопротивления R на емкость C получим, что $Z^* = 1/j\omega C$, поэтому $Z_C' = 0$, $Z_C'' = -j/\omega C$; $Y_C' = 0$, $Y_C'' = j\omega C$. Как видно, емкость имеет чисто реактивный импеданс (адмиттанс), и Z^* зависит от частоты. На комплексной плоскости Z' , Z'' зависимость $Z^*(\omega)$ для емкости изображается прямой, совпадающей с осью Z'' (рис. III.10.3, б). Графическая зависимость $Z^*(\omega)$ в координатах Z' , Z'' (координаты Найквиста (Nyquist plots)) называется годографом импеданса, или его спектром. Построение годографов импеданса (адмиттанса), как будет показано дальше, является очень элегантным и полезным приемом при интерпретации частотных зависимостей импеданса. Действительно, в этом случае анализируется соответствие вида годографа изучаемой ячейки годографу определенной комбинации простейших электрических элементов (сопротивление, емкость и т.п.), или ЭЭС. Каждый компонент этой цепочки характеризует тот или иной физический, химический или электрохимический процесс, протекающий в реальной изучаемой ячейке.

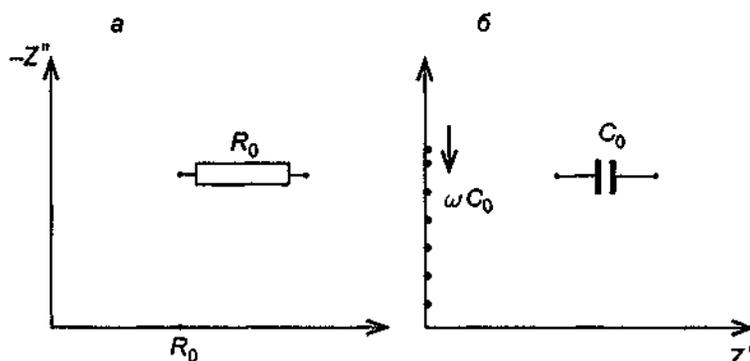


Рис. III.10.3 Годографы импеданса для чисто активного (а) и емкостного (б) сопротивлений.

Кроме указанных выше представлений данных электрических измерений в виде импеданса и адмиттанса используют и другие представления: модуль отклика [9], $M^* = j\omega C_0 Z^*$ (где C_0 — емкость пустой разомкнутой ячейки); тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta = -Z''/Z'$; диэлектрическая проницаемость (ϵ^*) и восприимчивость (χ^*). Соотношения между различными представлениями даны в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Связь между параметрами различных представлений

Параметр	Z^*	Y^*	M^*/C_0
$Z^* =$	$Z' + jZ''$	$\frac{1}{Y^*} = \frac{Y'}{ Y ^2} + j\frac{-Y''}{ Y ^2}$	$\frac{M^*}{j\omega C_0} = \frac{M'}{\omega C_0} - j\frac{M''}{\omega C_0}$
$Y^* =$	$\frac{1}{Z^*} = \frac{Z'}{ Z ^2} + j\frac{-Z''}{ Z ^2}$	$Y' + jY''$	$\frac{j\omega C_0}{M^*} = \frac{\omega C_0 M'}{ M ^2} + j\frac{\omega C_0 M''}{ M ^2}$
$M^*/C_0 =$	$j\omega Z^* = -\omega Z'' + j\omega Z'$	$\frac{j\omega}{Y^*} = \frac{\omega Y''}{ Y ^2} + j\frac{\omega Y'}{ Y ^2}$	$M^*/C_0 + jM''/C_0$
$\text{tg}\delta =$	$-Z''/Z'$	Y'/Y''	M'/M''

Таблица 2. Связь между параметрами удельных характеристик исследуемой ЭХЯ для различных представлений

Параметр	σ^*	M^*	ε^*	χ^*
$\sigma^* = \frac{1}{A} Y^* =$	—	$\frac{j\omega\varepsilon_0}{M^*}$	$j\omega\varepsilon_0\varepsilon^*$	$j\omega\varepsilon_0(\chi^* + 1)$
$M^* =$	$j\omega\varepsilon_0/\sigma^*$	—	$1/\varepsilon^*$	$1/(\chi^* + 1)$
$\varepsilon^* = C/C_0 =$	$\sigma^*/j\omega\varepsilon_0$	$1/M^*$	—	$\chi^* + 1$
$\chi^* = C/C_0 - 1 =$	$\sigma^*/j\omega\varepsilon_0 - 1$	$1/M^* - 1$	$\varepsilon^* - 1$	—
$\operatorname{tg}\delta =$	σ'/σ''	M'/M''	$\varepsilon''/\varepsilon'$	$\chi''/(\chi' + 1)$

Примечание. A — площадь контакта электрода.

10.2. Эквивалентные электрические схемы

Рассмотрим несколько простейших ЭЭС, их годографы иммитанса и физическую интерпретацию элементов цепочек. Для расчета иммитанса цепей, представляющих комбинацию нескольких элементов, будем использовать законы Кирхгофа: при последовательном соединении элементов складываются их сопротивления, в то время как при параллельном — их проводимости.

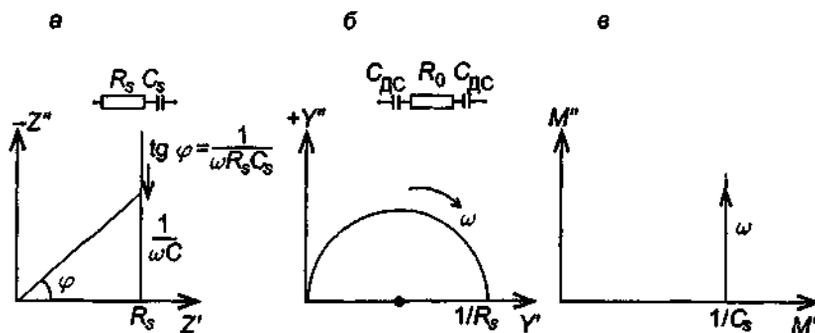


Рис. III.10.4. Годографы импеданса (а), адмиттанса (б) и модуля отклика (в) для цепи из последовательно соединенных сопротивления и емкости.

Схема I (рис. III.10.4). Для последовательно соединенных сопротивления R_s и емкости C_s импеданс записывается в виде

$$Z_s^* = R_s - j \frac{1}{\omega C_s}, \quad Z_s^I = R_s, \quad Z_s^{II} = \frac{1}{\omega C_s}. \quad (3a)$$

Ясно, что годограф импеданса представляет прямую линию (рис. III.10.4, а). Адмиттанс этой схемы рассчитывается следующим образом:

$$Y_s^* = 1/Z_s^* = 1/(R_s + 1/j\omega C_s) = \omega^2 R_s C_s^2 / [1 + \omega^2 R_s^2 C_s^2] + j\omega C_s / [1 + \omega^2 R_s^2 C_s^2]. \quad (3б)$$

Из выражения (3б) следует, что обе составляющие адмиттанса Y_s^I и Y_s^{II} являются частотно-зависимыми (ω входит в выражения как параметр). Для построения годографа Y_s^* воспользуемся тем, что $Y_s^{II}/Y_s^I = 1/\omega R_s C_s$. Подставляя это соотношение в выражение для Y_s^I , получим

$$(Y_s')^2 + (Y_s'')^2 - Y_s'/R_s = 0.$$

Последнее выражение представляет уравнение окружности $(Y_s' - 1/2R_s)^2 + (Y_s'')^2 = (1/2R_s)^2$ с центром, лежащим на оси абсцисс в точке $(1/2R_s, 0)$ и радиусом $1/2R_s$. Нижняя часть окружности не имеет физического смысла, поскольку в рассматриваемом случае соответствует отрицательной емкости. Поэтому годограф адмиттанса изображается полуокружностью, проходящей через начало координат, как показано на рис. III.10.4, б. Для схемы I нетрудно получить выражения для модуля M'/C_0 :

$$M' = j\omega(R_s - j/\omega C_s) = j\omega R_s + (1/\omega C_s).$$

Зависимости в этом случае показаны на рис. III.10.4, в.

Элементы схемы I могут иметь простой физический смысл. Рассмотрим, например, ионный проводник с одним сортом носителей (катионы или анионы). Сопротивление образца будет чисто омическим, если пренебречь (в первом приближении) геометрической (диэлектрической) емкостью $C_r = \epsilon\epsilon_0 S/d$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ — диэлектрическая проницаемость образца, имеющего площадь S и толщину d . При использовании блокирующих (необратимых) электродов с чисто металлической проводимостью (сопротивление электродов пренебрежимо мало) на межфазных границах электрод/ионный проводник возникает, как известно, двойной электрический слой, который представляет по сути конденсатор. Таким образом, ЭХЯ можно представить в виде последовательно соединенных двух конденсаторов $C_{дс}$, характеризующих двойные слои на двух электродах, и омического сопротивления самого образца R_0 (см. рис. III.10.4, б). Ясно, что схема рис. III.10.4, б легко преобразуется в схему рис. III.10.4, а, где емкость C_s является некоторой эффективной емкостью границы электрод/образец (конечно, тем самым мы неявно предполагаем, что оба контакта имеют идентичную природу; в случае полностью одинаковых контактов эффективная емкость равна половине емкости отдельного контакта).

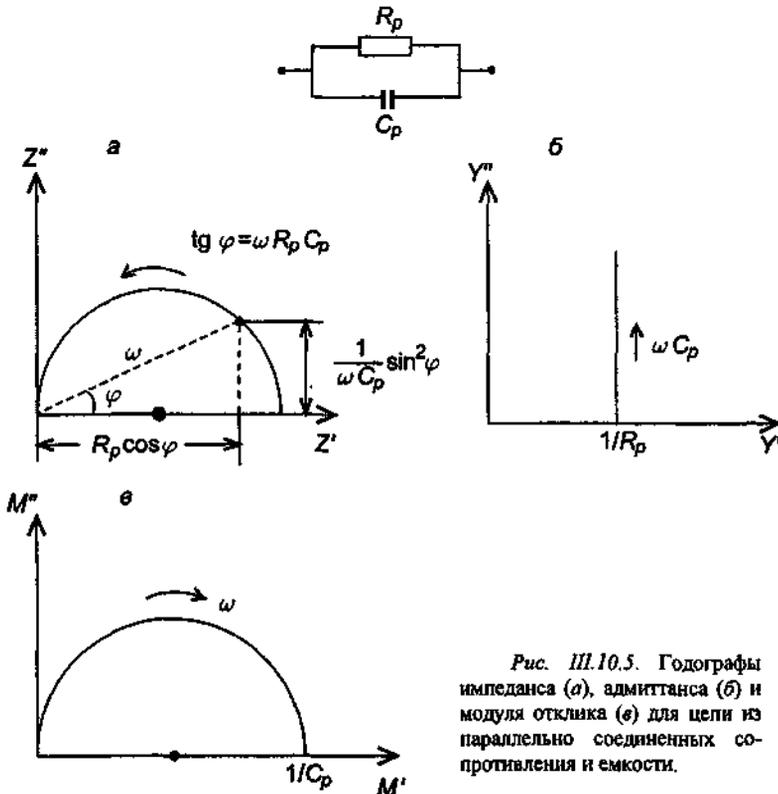


Рис. III.10.5. Годографы импеданса (а), адмиттанса (б) и модуля отклика (в) для цепи из параллельно соединенных сопротивления и емкости.

Схема II (рис. III.10.5). Для параллельно соединенных сопротивления R_p и емкости C_p адмиттанс записывается в виде

$$Y_p^* = 1/R_p + j\omega C_p, \text{ или } Y_p' = 1/R_p, Y_p'' = j\omega C_p \quad (4a)$$

Для этого случая годограф адмиттанса представляет прямую линию (рис. III 10 5, б) Импеданс этой схемы рассчитывается аналогично адмиттансу схемы I:

$$Z_p^* = 1/Y_p^* = R_p/(1 + j\omega R_p C_p) = R_p/[1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2] - j\omega R_p^2 C_p/[1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2]. \quad (4б)$$

Нетрудно показать, что выражение $(Z_p' - R_p/2)^2 + (Z_p'')^2$ является величиной постоянной, равной $(R_p/2)^2$, т.е

$$(Z_p' - R_p/2)^2 + (Z_p'')^2 = (R_p/2)^2. \quad (4в)$$

Уравнение (4в) представляет уравнение окружности с центром в точке с координатами $(R_p/2, 0)$ и радиусом $R_p/2$.

Модуль отклика ячейки II описывается выражением

$$M'/C_0 = j\omega Z_p^* = \omega^2 R_p^2 C_p/(1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2) + j\omega R_p/(1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2)$$

или

$$(M' - 1/2C_p)^2 + (M'')^2 = (1/2C_p)^2. \quad (4г)$$

Схема II описывает реальный диэлектрик с утечкой, т.е. C_p представляет емкость диэлектрика (геометрическую), а R_p — сопротивление "утечки".

Схема III (рис. III.10 6). Импеданс рассматриваемой схемы можно представить в виде

$$Z^* = R_1 + 1/(1/R_2 + j\omega C), \\ Z' = R_1 + R_2/(1 + \omega^2 C^2 R_2^2), Z'' = \omega C R_2^2/(1 + \omega^2 C^2 R_2^2).$$

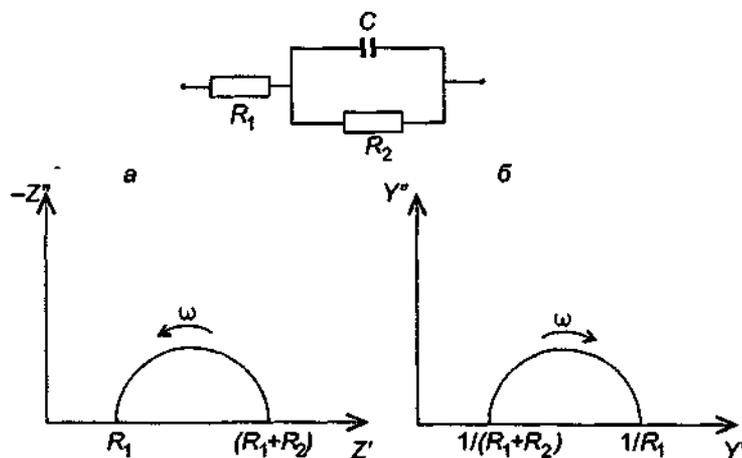


Рис III 10 6 ЭЭС и годографы ее импеданса (а) и адмиттанса (б)

Аналогично тому, как это было сделано выше, нетрудно показать, что годограф импеданса схемы III описывается выражением

$$[Z' - (2R_1 + R_2)/2]^2 + (Z'')^2 = (R_2/2)^2. \quad (5)$$

Уравнение (5) описывает окружность радиуса $R_2/2$ с центром на оси абсцисс на расстоянии $(R_1 + R_2/2)$ от начала координат. Годограф импеданса показан на рис. III 10 6, а. Его вид в рассматриваемом случае нетрудно получить на основе качественных рассуждений. Действительно, при высоких частотах ($\omega \rightarrow \infty$) емкость C шунтирует (закорачивает) сопротивление R_2 (поскольку $Z_c = 1/\omega C \rightarrow 0$ при $\omega \rightarrow \infty$), и вся электрическая цепь ведет себя подобно активному сопротивлению R_1 , т.е. импеданс

представлен одной точкой с координатами $(R_1, 0)$. При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) общий импеданс цепи будет определяться параллельной цепочкой (R_2, C) с учетом смещения по активной составляющей на частотно-независимую величину R_1 , т.е. годограф будет иметь вид полуокружности, смещенной вправо от начала координат на величину “добавочного” сопротивления R_1 (рис. III.10.6, а). Адмиттанс схемы III описывается также уравнением окружности

$$[Y'' - (2R_1 + R_2)/2R_1(R_1 + R_2)]^2 + (Y')^2 = R_2^2/4R_1^2(R_1 + R_2)^2. \quad (6)$$

Годограф адмиттанса показан на рис. III.10.6, б.

Физическая интерпретация схемы III может заключаться в следующем. Предположим, что мы используем не полностью блокирующие электроды; это означает, что через границу может протекать электрический ток, т.е. наш двойной конденсатор имеет утечку. Таким образом, сопротивление R_2 характеризует сопротивление, связанное с протеканием реакции на границе электрод/электролит.

Схема IV (рис. III.10.7). Аналитическое выражение для импеданса рассматриваемой цепи имеет достаточно громоздкий вид и трудно поддается анализу, однако качественно поведение годографа импеданса можно описать, не прибегая к вычислениям [10]. Действительно, для высоких частот можно пренебречь влиянием емкости C_1 (ее комплексное сопротивление мало по сравнению с R), и получаем стандартную схему II. Потому высокочастотная часть годографа — это полуокружность радиуса $R/2$, проходящая через начало координат. В низкочастотном пределе ($\omega \rightarrow 0$) наоборот, можно пренебречь влиянием емкости C_2 (очень большой импеданс $1/\omega C_2$), и получаем схему I. В этом случае спектр импеданса выглядит как вертикальная прямая, проходящая через точку $(R, 0)$. Полный годограф импеданса показан на рис. III.10.7, а. Аналогичные рассуждения приводят к годографу адмиттанса, приведенному на рис. III.10.7, б.

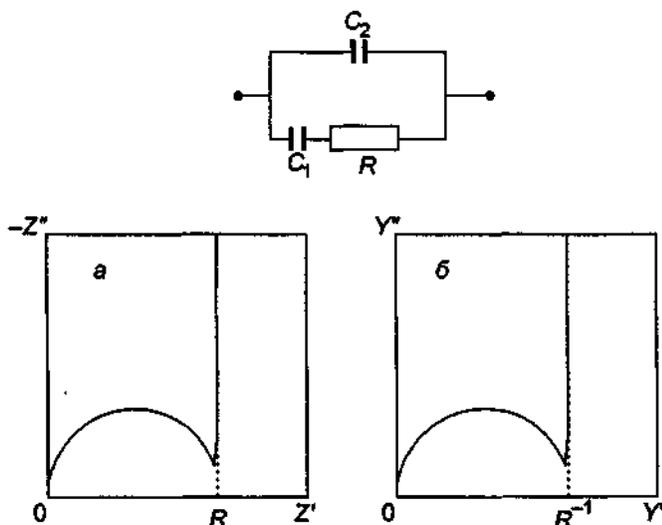


Рис. III.10.7. ЭЭС и годографы ее импеданса (а) и адмиттанса (б).

Схема IV может применяться для описания ЭХЯ с учетом геометрической емкости. Сопротивление R отвечает сопротивлению образца, емкость C_1 — емкость двойного слоя, а емкость C_2 — геометрическая емкость ячейки, т.е. емкость образца, заключенного между электродами.

Схема V (рис. III.10.8). Проанализируем качественно поведение годографов импеданса для этой схемы. В случае, если постоянные времени $\tau_1 = R_1 C_1$ и $\tau_2 = R_2 C_2$ существенно различны, то нетрудно показать, что годограф импеданса для двух параллельных цепочек, соединенных последовательно, будет представлять две неперекрывающиеся окружности (рис. III.10.8, а). Если τ_1 и τ_2 отличаются незначительно, то наблюдается перекрывание полуокружностей (рис. III.10.8, б). Добавление большой емкости C_3 (намного больше $C_{1,2}$) слабо сказывается на форме годографа при относительно высоких частотах (так как сопротивление $1/\omega C_3$ мало), но приводит к появлению так называемой “шпоры” (т.е. прямой, выходящей из точки пересечения второй полуокружности с осью абсцисс) в спектре им-

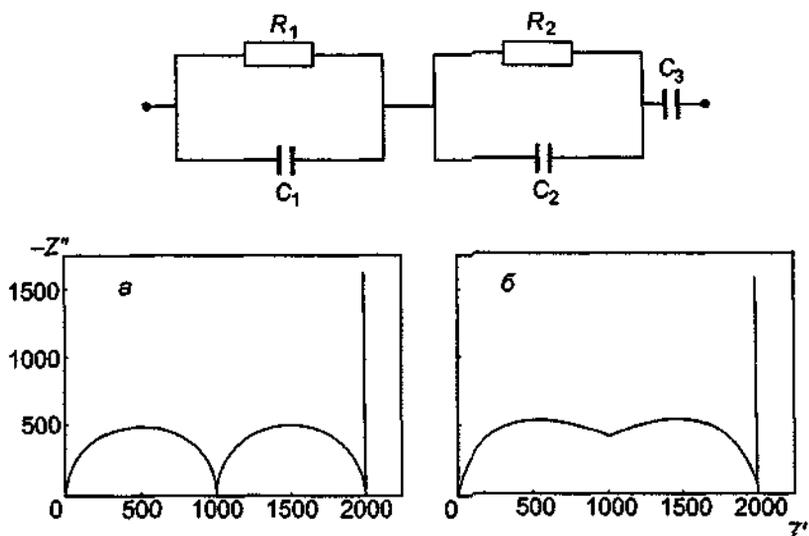


Рис III 10 8 ЭЭС и годографы ее импеданса для двух случаев
 а — $\tau_1 = R_1 C_1 \gg \tau_2 = R_2 C_2$ ($R_1 = 10^3$, $C_1 = 10^{-8}$, $R_2 = 10^3$, $C_2 = 10^{-11}$, $C_3 = 10^{-4}$, $\tau_1 = 10^{-5}$, $\tau_2 = 10^{-8}$), б — $\tau_1 = \tau_2$ ($R_1 = 10^3$, $C_1 = 10^{-8}$, $R_2 = 10^3$, $C_2 = 5 \cdot 10^{-10}$, $C_3 = 10^{-4}$) (сопротивление — в омах, емкость — в фарадах)

педанса в низкочастотной части. Полный годограф импеданса показан на рис III 10 8, а, б. Возможна следующая интерпретация параметров схемы V. Цепочка ($R_1 C_1$) отвечает объемному сопротивлению и емкости отдельных зерен (кристаллитов) поликристаллического образца (керамики), а цепочка ($R_2 C_2$) — сопротивлению и (двойнослойной) емкости границ зерен (рис III 10 9), емкость C_3 соответствует емкости двойного слоя на контактах электрод/образец.

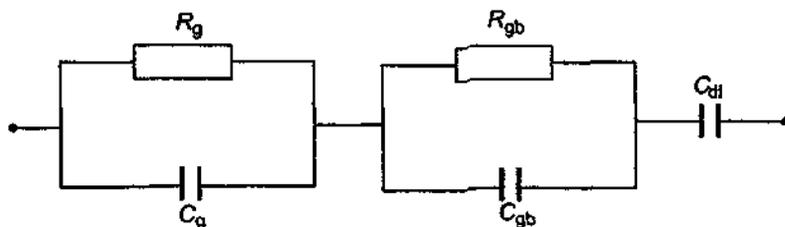


Рис III 10 9 ЭЭС ЭХЯ с керамическим электролитом
 R_g , C_g — сопротивление и емкость объема зерен, R_{gb} , C_{gb} — сопротивление и емкость границ зерен, C_{dl} — емкость двойного слоя на границе электрод/керамика

Схема VI (рис III 10 10). При изучении электрохимических процессов, протекающих на границе, часто сталкиваются с ситуацией, когда кинетика переноса заряда полностью контролируется диффузией частиц к межфазной границе. В этом случае в рассмотрение вводится новый элемент электрической цепи — элемент Варбурга, чей импеданс записывается в виде

$$Z_W = (1 - j)W/\omega^{0.5}, \quad (7)$$

где W — постоянная Варбурга, зависящая от концентрации частиц и коэффициента диффузии. Для построения годографа импеданса элемента Варбурга найдем, что отношение $Z''/Z' = 1$. Это означает,

что годограф представляет прямую линию, выходящую из начала координат с углом наклона в 45° (рис. III.10.10).

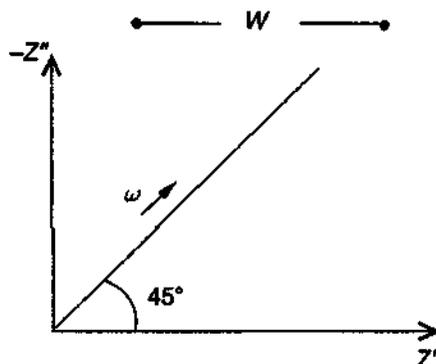


Рис. III.10.10. Элемент Варбурга и его годограф импеданса.

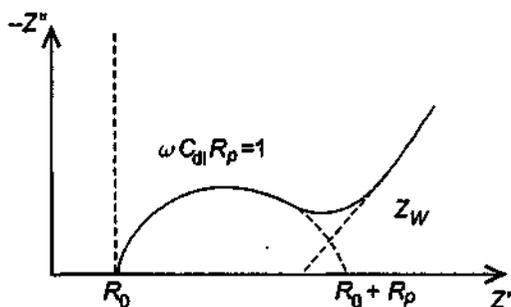
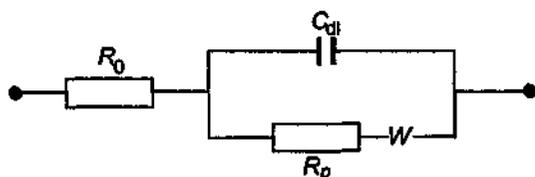


Рис. III.10.11. ЭЭС ЭХЯ и ее годограф.

Как известно, ЭЭС, описывающая протекание электрохимической реакции на обратимой границе с учетом скорости подвода реагирующих частиц, будет иметь вид, представленный на рис. III.10.11 (схема VI). Здесь R_0 — объемное сопротивление электролита, C_{dl} — емкость двойного слоя на границе, R_p — сопротивление реакции, W — элемент Варбурга. Запишем выражение для импеданса этой схемы

$$Z' = R_0 + [j\omega C_{dl} + 1/(R_p + Z_W)]^{-1} \quad (8)$$

Проанализируем поведение годографа импеданса при низких и высоких частотах. При $\omega \rightarrow 0$ в выражении (8) можно пренебречь членами, содержащими частотные множители со степенями, большими $\omega^{0.5}$. Тогда получим

$$Z'' = 2W^2 C_{dl} - R_0 - R_p + Z' \quad (9)$$

Уравнение (9) описывает прямую, проходящую под углом 45° к осям через точку $R_0 + R_p - 2W^2 C_{dl}$ на оси абсцисс.

При $\omega \rightarrow \infty$ в выражении (8) пренебрегаем членами, содержащими $\omega^{-0.5}$.

$$(Z' - R_0 - R_p/2)^2 + (Z'')^2 = (R_p/2)^2 \quad (10)$$

Уравнение (10) описывает окружность с центром в точке $(0, R_0 + R_p/2)$ и радиусом $R_p/2$. Полный годограф импеданса схемы VI показан на рис. III.10.11.

Схема VII (рис. III.10.12). Экспериментальные зависимости годографов импеданса зачастую имеют вид части полуокружности с центром, лежащим ниже абсцисс. Для описания такого типа кри-

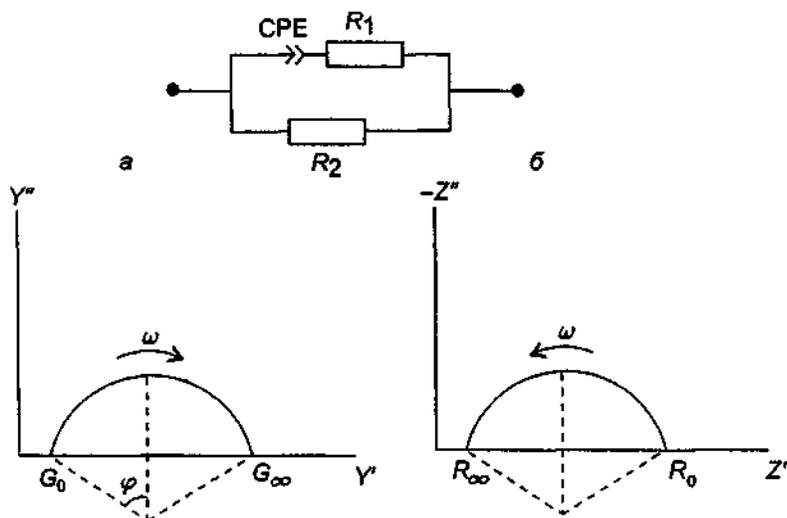


Рис. III.10.12. ЭЭС с элементом постоянного сдвига фаз (CPE) и годографы адмиттанса (а) и импеданса (б).

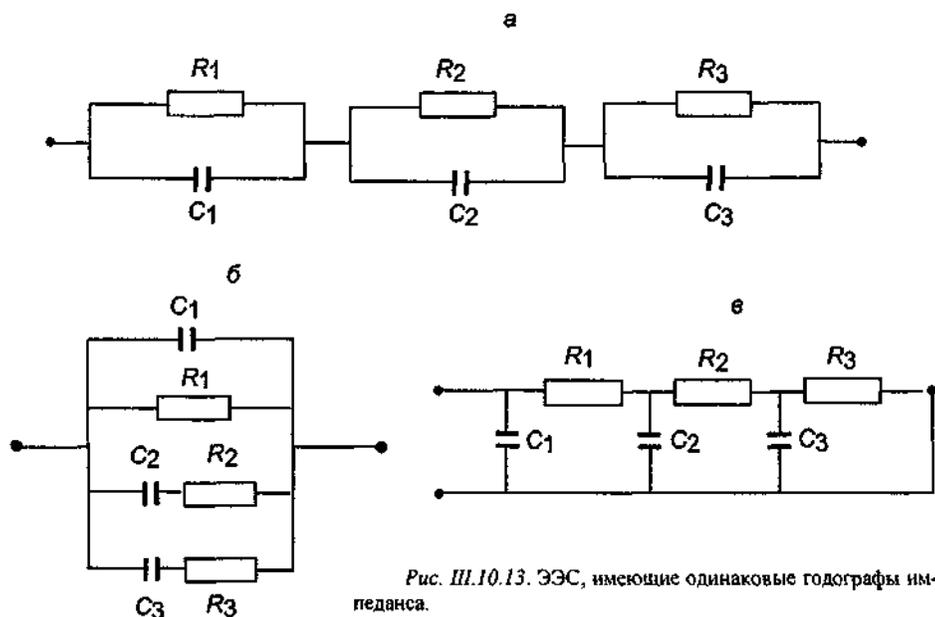


Рис. III.10.13. ЭЭС, имеющие одинаковые годографы импеданса.

вых необходимо вводить новый частотно-зависимый элемент электрической цепи, так называемый элемент постоянного угла сдвига фаз [11–14] (Constant phase element — CPE, или P), импеданс которого записывается в виде

$$Z_p^* = Z_0(i\omega)^{-n} = (Z_0/\omega^n)[\cos(\pi n/2) - i\sin(\pi n/2)], \quad (11)$$

где $0 < n < 1$.

В предельном случае $n = 0$, Z_p^* не зависит от частоты и $Z_0 = R$; при $n = 1$ величина Z_0 отвечает емкостному сопротивлению ($Z_0 = 1/C$) и $Z_p^* = -1/\omega C$.

В качестве примера рассмотрим ЭЭС с P -элементом, представленную на рис. III.10.12. Ясно, что при высоких частотах ($\omega \rightarrow \infty$) сопротивление P -элемента очень мало и общее сопротивление всей схемы составляет $R_\infty = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$. При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) сопротивление P -элемента становится очень большим и полный импеданс всей схемы равен $R_0 = R_2$. Годографы адмиттанса и импеданса ЭЭС VII показаны на рис. III.10.12, а, б соответственно.

Выбор ЭЭС — наиболее сложный момент при использовании рассматриваемого метода. Вообще говоря, одному и тому же виду годографа могут соответствовать несколько ЭЭС с различными значениями входящих в них элементов. Например, три электрических цепи, показанных на рис. III.10.13, а, б, в, имеют одинаковые частотные зависимости импеданса. Кроме того, схема на рис. III.10.14, а дает эквивалентный отклик со схемой на рис. III.10.6, а схема из рис. III.10.14, б — со схемой из рис. III.10.7.

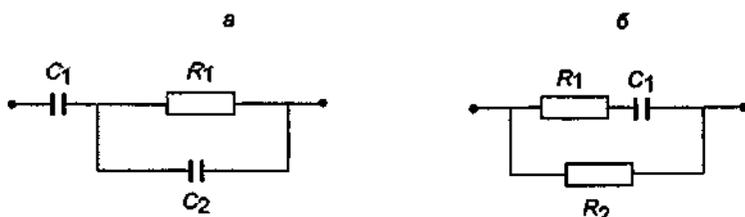


Рис. III.10.14 ЭЭС, имеющие сходные годографы импеданса со схемами рис. III.10.6 и III.10.7 соответственно.

Такая неоднозначность несколько снижает значение информации, получаемой в ходе обработки экспериментальных данных. Тем не менее в большинстве случаев с учетом имеющейся дополнительной информации об особенностях исследуемых материалов и ячеек выбор адекватной ЭЭС практически однозначен.

При анализе экспериментальных результатов частотного отклика ЭХЯ можно использовать и частотные зависимости действительной и мнимой частей различных представлений. На рис. III.10.15, а—ж показаны некоторые зависимости для различных ЭЭС (по оси абсцисс откладывается логарифм частоты). Видно, что мнимые части Z^* , Y^* , M^*/C_0 имеют максимумы в окрестности некоторой характеристической частоты $\omega_0 = 1/RC$. Таким образом, легко удастся определить частоты разных релаксационных процессов, протекающих в исследуемой электрохимической системе.

10.3. Экспериментальное оснащение метода импедансной спектроскопии

Для измерений импеданса используют как мостовые схемы (рис. III.10.16, а), так и измерители импеданса (рис. III.10.16, б, в). При применении мостовых схем (плечи которых содержат активные сопротивления и емкости) добиваются равновесия моста за счет подбора значений образцовых емкостей и сопротивлений. Момент равновесия фиксируется по минимальному сигналу (по амплитуде) на индикаторе нуля, включенному в диагональ моста. Для моста Шеринга (рис. III.10.16, а) условие равновесия будет

$$Z_1 Z_3 = Z_2 Z_x,$$

откуда можно найти значения Z_x .

При использовании измерителей импеданса используются схемы включения, показанные на рис. III.10.16, б, в. Сигнал $V(\omega)$ от внешнего генератора подается на цепь, состоящую из активного сопротивления сравнения R_0 и сопротивления изучаемого образца Z_x . На вы-

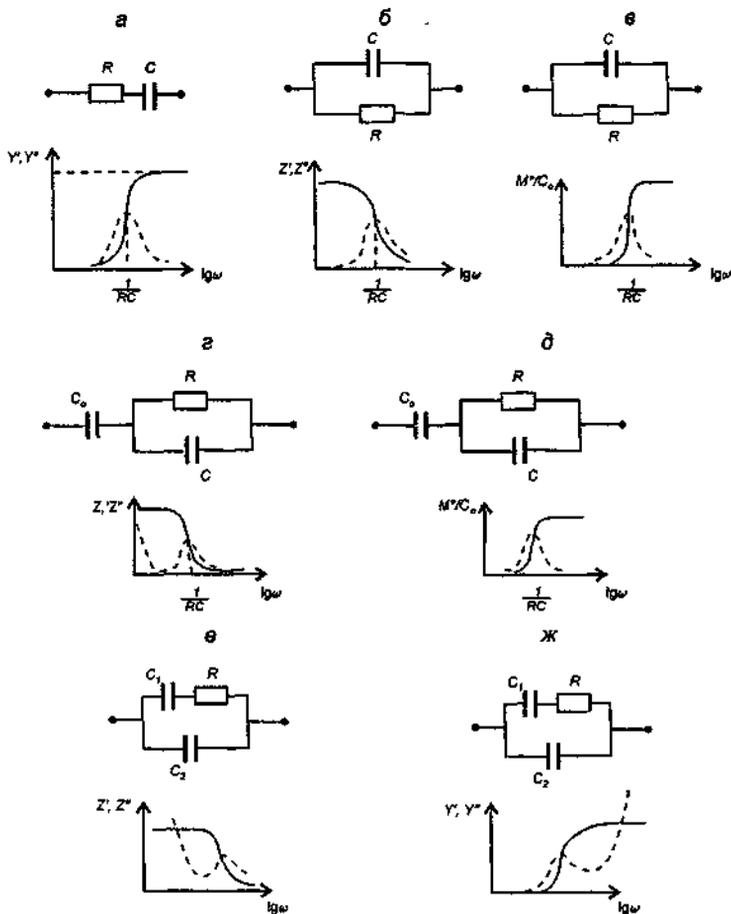


Рис III.10.15 Частотные зависимости импеданса (сплошные кривые) и адмитанса (штриховые) ряда эквивалентных схем.

ходе регистрируется сигнал V_1/V_2 , который имеет две составляющие: $V_1/V_2 = a + jb$. Тогда в случае использования схемы III.10.16, б получаем

$$Y_x = \frac{a-1}{R_0} + j \frac{b}{R_0},$$

а для схемы III.10.16, в

$$Z_x = R_0(a-1) + jR_0b.$$

Не останавливаясь подробно на особенностях измерительных приборов (см., например, [15–23]), обсудим задачу введения поправки на паразитный импеданс измерительной установки.

При повышенных частотах (более 100 кГц) истинные значения импеданса образца могут быть искажены за счет импеданса подводящих проводов и держателя кристалла. На рис. III.10.17, а показан импеданс реальной измеряемой цепи $Z_{изм}$, где $Z_{обр}$ — импеданс образца,

двухпроводная линия, ЭЭС которой показана на рис. III.10.17, б. Если используются провода с хорошей изоляцией, то можно пренебречь величиной g_{np} (рис. III.10.17, б), и линию можно охарактеризовать вплоть до частот в несколько мегагерц эффективными значениями сопротивления R_{np} , индуктивности L_{np} и емкости C_{np} . ЭЭС приобретает вид, показанный на рис. III.10.17, а, при этом в случае разомкнутой цепи измеряется емкость C_{np} , а для замкнутой цепи — величины R_{np} и L_{np} . Уточненные значения импеданса рассчитываются по формулам

$$Z_{обр} = \frac{Z_{нзм} - Z_{кз}}{1 - \frac{Z_{нзм}}{Z_{раз}}},$$

где $Z_{обр}$ — идеальный импеданс образца; $Z_{нзм}$ — измеренная величина импеданса; $Z_{кз}$ — импеданс короткозамкнутой измерительной ячейки (без образца); $Z_{раз}$ — импеданс разомкнутой измерительной ячейки.

В простейшем случае двухпроводной линии (при $\omega^2 L_{np} C_{np} \ll 1$) имеем

$$Z'_{обр} = \frac{Z'_{np}}{(1 + \omega C_{np} Z''_{np})^2 + (\omega C_{np} Z'_{np})^2},$$

$$Z''_{обр} = \frac{Z''_{np} - \omega L_{np} + \omega C_{np} |Z'_{np}|^2}{(1 + \omega C_{np} Z''_{np})^2 + (\omega C_{np} Z'_{np})^2}$$

и

$$Y'_{обр} = \frac{Y'_{np}}{(1 + \omega L_{np} Y''_{np})^2 + (\omega L_{np} Y'_{np})^2},$$

$$Y''_{обр} = \frac{Y''_{np} - \omega C_{np} + \omega L_{np} |Y'_{np}|^2}{(1 + \omega L_{np} Y''_{np})^2 + (\omega L_{np} Y'_{np})^2}.$$

Поправки на паразитный импеданс измерительной ячейки могут достигать десятков процентов при измерениях малых сопротивлений и малых емкостей при частотах выше 100 кГц.

Помимо учета ошибок, вносимых импедансом подводящих проводов, необходимо также принимать во внимание входной импеданс измерительной системы, особенно в случае использования измерителей импеданса. Ряд конкретных случаев был подробно рассмотрен в работах [24, 25].

Приведенные выше способы анализа годографов импеданса предназначены для выбора различных эквивалентных электрических цепей исследуемых ЭХЯ. Графический анализ можно использовать для быстрой оценки параметров, однако при этом точность определения величин весьма невысока. Потому в настоящее время для анализа годографов иммитанса применяют пакеты прикладных программ [26–30], позволяющие осуществлять математическую обработку данных с помощью персональных компьютеров. Для восстановления искомого параметров ЭЭС обычно используют математические методы, основанные на процедурах нелинейного программирования [31, 32]: градиентных (например, Флетчера–Пауэлла,

Марквардта), симплексных (Нелдера–Мидда). Применение того или иного метода к решению конкретной задачи зависит главным образом от вида оптимизируемой функции. Для сложных функций не всегда удается записать аналитические выражения ее частных производных по каждому параметру, что необходимо для использования градиентных методов. Кроме того, многие методы весьма чувствительны к выбору начального приближения: если начальные значения существенно отличаются от оптимальных, то метод зачастую не дает правильного результата. Важное значение имеет достижение достаточной точности при решении конкретных задач.

Измерения иммитанса ЭХЯ дают значения его действительной и мнимой составляющих X' и X'' (где символ X означает иммитанс), которые являются функциями частоты ω . Подгоночная функция $X^*_{\text{расч}}$ зависит от частоты и переменных параметров a_k , которые определяются выбором ЭЭС, т.е. $X^*_{\text{расч}} = X^*_{\text{расч}}(\omega, a_1, \dots, a_k)$. Вариацией параметров a_k необходимо добиться минимума целевой функции S [33]:

$$S = \sum_i \frac{(X' - X'_p)_i^2 + (X'' - X''_p)_i^2}{|X|_i^2},$$

где X' , X'' — составляющие иммитанса для i -й частоты (i -го измерения), и индекс p относится к расчетным величинам.

Различные методы (линейные и нелинейные) наименьших квадратов были использованы при реализации программ обработки спектров иммитанса и подробно описаны в [34–45].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Bauerle J E // J Phys Chem Solids 1969 Vol 30, N 12 P 2657
- 2 Impedance spectroscopy / Ed J R Macdonald New York, 1987
- 3 Armstrong R D // Electrode processes in solid state ionics / Eds M Kleitz, J Dupuy Dordrecht, Holland, 1976 P 261
- 4 Bottelberghs P H // Solid electrolytes / Eds P Hagenmuller, V van Gool New York, 1981 P 145
- 5 Raistrick I D // Ann Rev Mat Sci 1986 Vol 16 P 343
- 6 Графов Б М, Ухие Е А Электрохимические цепи переменного тока М, 1973
- 7 Archer W I, Armstrong R D // Specialist periodical reports Electrochemistry London, 1980 Vol 7 P 157
- 8 Gabrielli C // Physical electrochemistry / Ed I Rubinstein New York, 1995
- 9 Elliott S R // J Non-Cryst Solids 1994 Vol 170, N 1 P 97
- 10 Соловьева Л М // Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах / Отв ред М В Смирнов Свердловск, 1981 С 68
- 11 Jonscher A K Dielectric relaxation in solids London, 1983
- 12 Jonscher A K // Electrochim Acta 1990 Vol 35, N 10 P 1595
- 13 Соловьева Л М // Электрохимия 1980 Т 16, № 2 С 264
- 14 Шкерин С Н // Электрохимия 1994 Т 30, № 9 С 1086
- 15 Ухие Е А Техника измерений электрохимического импеданса — Черноголовка, 1973 36 с — Деп ВИНТИ, № 5718–73
- 16 Berberian J G, Cole R H // Rev Sci Instrum 1969 Vol 40, N 6 P 811
- 17 Berger J, Taunhauser D S // Rev Sci Instrum 1983 Vol 54, N 12 P 1781
- 18 Lortz W, Oßwald W, Kelemen G, Schon G // J Phys E Sci Instrum 1989 Vol 22, N 5 P 293
- 19 Harbach F, Bansemir W // J Appl Electrochem 1983 Vol 13, N 1 P 79
- 20 Engstrom H, Wang J C // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 2 P 441
- 21 Boukamp B A // Solid State Ionics 1984 Vol 11, N 4 P 339
- 22 Popkrov G S, Schindler R N // Rev Sci Instrum 1992 Vol 63, N 11 P 5366
- 23 Popkrov G S, Schindler R N // Electrochim Acta 1994 Vol 39, N 13 P 2025
- 24 Fiegn A, Pirini M F // Mat Chem Phys 1987 Vol 17, N 6 P 559
- 25 Fajfilek G, Breiter M W // J Electroanal Chem 1997 Vol 430, N 1/2 P 269
- 26 Macdonald J R, Schoonman J, Lehnen A P // J Electroanal Chem 1982 Vol 131, N 1 P 77
- 27 Boukamp B A // Solid State Ionics 1986 Vol 20, N 1 P 31
- 28 Tsai Y-T, Whitmore D H // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 2 P 129

- 29 *Иванов-Шниц А К, Мельников В В* // Высокотемпературная физическая химия и электрохимия Тез докл IV Уральск конф Свердловск, 1985 С 144
- 30 *Manoharan S P, Birlasekaran S, Suryanarayana C V* // Bull Electrochem 1986 Vol 2, N 5 P 509
- 31 *Химмельблау Д* Прикладное нелинейное программирование / Пер с англ М, 1975
- 32 *Бард И* Нелинейное оценивание параметров / Пер с англ М, 1979
- 33 *Zolnowski P* // J Electroanal Chem 1984 Vol 178, N 1 P 11
- 34 *Macdonald J R, Potter L D, Jr* // Solid State Ionics 1987 Vol 24, N 1 P 61
- 35 *Macdonald J R* // Electrochim Acta. 1990 Vol 35, N 10 P 1483
- 36 *Macdonald J R* // Solid State Ionics 1992 Vol 58, N 1 P 97
- 37 *Travenec I, Kalmay P* // Solid State Ionics 1989 Vol 36, N 3/4 P 267
- 38 *Кузнецов А А* // Электрохимия 1988 Т 24, № 2, С 190
- 39 *Колосницын В С, Круглов А В, Мочалов С Э* // Электрохимия 1993 Т 29, № 10 С 1189
- 40 *Стойнов З Б, Графов Б М, Савова-Стойнова Б С, Елкин В В* Электрохимический импеданс М, 1991
- 41 *Шаакунов С П, Камелин В В, Шерстобитова И Н* // Электрохимия 1985 Т 21, № 9 С 1208
- 42 *Шаакунов С П, Файзулин Н Я, Камелин В В, Шерстобитова И Н* Электрохимия 1985 Т 21, № 10 С 1350
- 43 *Van de Leur R.H.M* // J Phys D Appl Phys 1991 Vol 24, N 8 P 1430
- 44 *Mauer D, Hug P, Fiederle M e a.* // J Appl Phys 1995 Vol 77, N 8 P 3851
- 45 *Boukamp B A, Macdonald J R* // Solid State Ionics 1994 Vol 74, N 1/2 P 85

§11. Влияние различных факторов на проводимость моно- и поликристаллических материалов

11.1. Выбор электродных материалов

Тип используемых электродов играет важную роль при измерениях транспортных характеристик (ионная и электронная проводимость, термоЭДС, токи ТСД и т.п.) ионных проводников. В зависимости от назначения и условий работы электроды должны обладать весьма специфическим набором физических, химических, электрохимических и конструктивных свойств [1, 2]. Очевидно, что материал электродов не должен взаимодействовать с газовой средой и исследуемым объектом, должен быть стабильным в широком интервале температур. В течение времени эксперимента должны сохраняться механические свойства электрода, чтобы не нарушался физический контакт между электродом и ТЭЛ. По своим физико-механическим характеристикам электроды можно разделить на металлические, газовые, жидкие и расплавленные [1,3]. Наибольшее распространение вследствие технологических преимуществ получили металлические и газовые электроды. В зависимости от вида реакций, протекающих на электродах, электроды могут быть обратимыми (по отношению к токопроводящим ионам в СИП и электронным носителям) и необратимыми (инертными или индифферентными к подвижным ионам, но пропускающими электронный ток).

Во многих случаях при измерениях σ предпочтительнее использовать обратимые электроды, поскольку для такой ячейки межфазное сопротивление границы электрод-ТЭЛ будет не очень существенным. Для измерения термоЭДС применение обратимых электродов является фактически обязательным, так как в противном случае возникает неопределенность в разделении гомогенной и гетерогенной составляющих термоЭДС (см. §7 гл. III). Для серебропроводящих электролитов имеется достаточный выбор электродных материалов: серебряные электроды в виде пластин, сетки, напыленных слоев, амальгамы серебра, распределенные электроды из смеси мелкодисперсного серебра с порошком электролита. Амальгамы металлов дают низкие значения контактных сопротивлений, но такие электроды обладают химической активностью и небольшим интервалом рабочих температур; хорошие результа-

ты получаются при использовании электродов из смеси порошка исследуемого материала с коллоидным серебром.

Для нанесения электродов на керамику применяли различные пасты (типа "Degussa" или пасты из скипидара, канифоли и карбоната серебра). Предварительно нанесенные пасты требовали последующего отжига: температуры зависят от типа паст и могут варьироваться от комнатной до 700–800°C. Хорошие результаты показали электроды из сусального серебра и мелкодисперсного серебра, "второго" в поверхность электролита [4, 5]. Для Li-электролитов обратимыми электродами служили припрессованная Li фольга, фольга из сплавов Li-Al [6, 7]; для Na-проводящих материалов — амальгама натрия и расплавленный натрий [8, 9], растворы NaNO_3 [9]. Квазиобратимые токовые контакты образовывали из расплавленного нитрата натрия или расплавленной смеси нитрата и нитрита натрия на стеклоткани [10] или Pt-чёрни [10]. Возможно применение необратимых электродов, например, напыленных металлических электродов или пластин из мягких металлов типа In, Ga или сплава Вуда [10, 11].

На рис. III.11.1 показана проводимость моно- и поликристаллов натриевого β -глинозема, измеренная с использованием разного типа электродов [9]; видно, что электроды

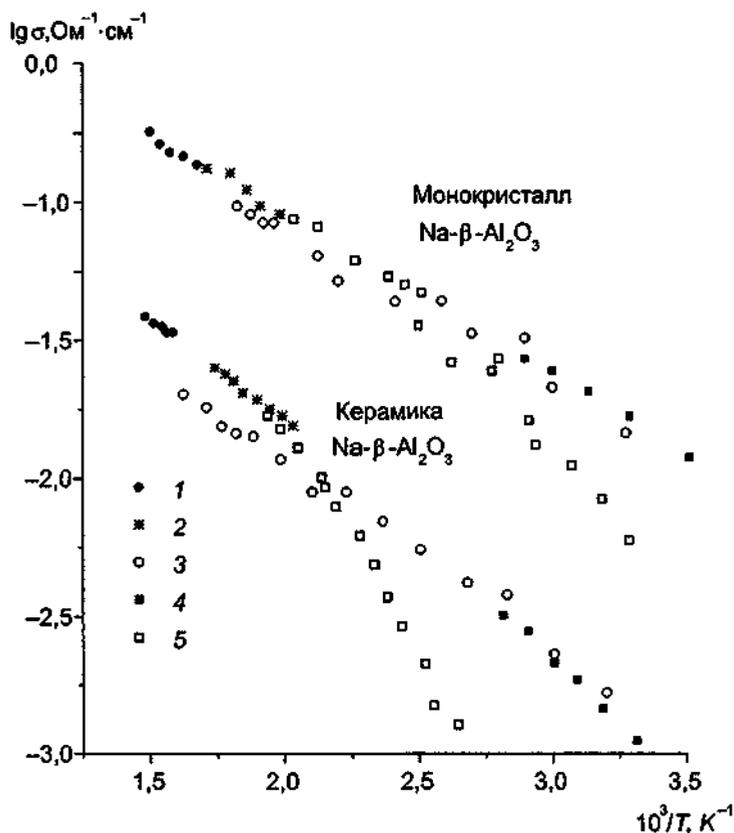


Рис. III.11.1. Температурные зависимости проводимости моно- и поликристалла $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные при использовании различных электродов (по данным [9]).

1 — расплав NaNO_3 ; 2 — расплав $\text{NaNO}_3/\text{NaNO}_2$, 3 — напыленный слой Au; 4 — раствор NaNO_3 ; 5 — амальгама Na/Ag

из амальгамы натрия плохо “работают” при низких (менее 250°) температурах (особенно в случае керамических образцов). Pt-электроды “проявляют” сильную частотную зависимость в диапазоне температур от 80 до 500°С [12].

В [3, 13, 14] отмечалось, что применение электродов из расплавленных материалов (Na, NaNO₃) приводит к кажущемуся увеличению проводимости кристаллов Na-β-Al₂O₃, что связано с возможной “пропиткой” исследуемого образца. Для обеспечения стабильного, с воспроизводимыми характеристиками контакта перед напылением Ag или Au электродов предлагалось [15] очищать поверхность образцов в газовом разряде.

При измерениях на постоянном токе в качестве обратимых электродов также использовали вольфрамовые бронзы [16].

Контактное сопротивление R_k

Образец	Электрод	T, К	R_k , Ом	Литература
Ag ₄ RbI ₅	Ag + Ag ₄ RbI ₅	303	0,27	[23]
Ag ₄ RbI ₅	Сусальное Ag	283	4 (для частоты 10кГц)	[4]
Ag ₆ I ₄ WO ₄	Сплав Вуда	303	0,35	[19]
Ag ₁₃ [(CH ₃) ₄ N] ₂ I ₁₅	Сплав Вуда	303	0,35	[19]
Ag ₁₃ [(C ₂ H ₅) ₄ N] ₂ I ₁₅	Сплав Вуда	303	0,80	[19]
0,3НМЕМ-0,97AgI*	Смесь Ag и ТЭЛ	295	0,4	[24]
0,8НМРД-0,92AgI*	Смесь Ag и ТЭЛ	295	1	[24]

* НМЕМ — N,N,N,N',N',N'-гексаметил-этилендиаминдиодид;

НМРД — N,N,N,N',N',N'-гексаметил-1,2-пропандиаминдиодид.

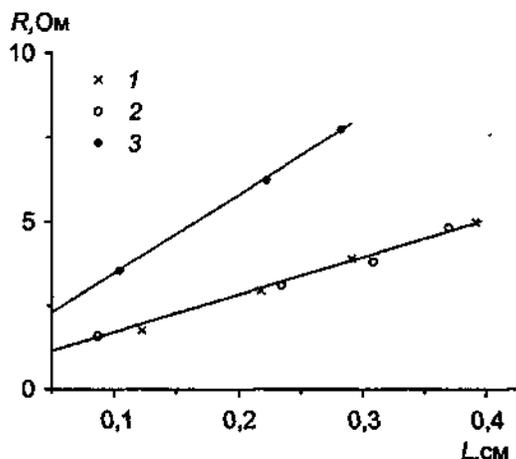


Рис. III.11.2. Зависимость сопротивления ТЭЛ от межэлектродного расстояния (30,5°С, электроды — сплав Вуда, по данным [19]).

1 — Ag₆I₄WO₄; 2 — Ag₁₃[(CH₃)₄N]₂I₁₅; 3 — Ag₁₃[(C₂H₅)₄N]₂I₁₅.

Кислородпроводящие проводники изучали с помощью газовых электродов [1, 17]. Газовые электроды в качестве обязательного элемента имеют токонесущий материал. Условия работы кислородного электрода ограничивают круг возможных электродных материалов благородными материалами и их сплавами, а также оксидными соединениями с высокой электронной проводимостью типа LaSrMO₃ (M = Co, Mn, Fe, Ni). Наиболее изученным и наилучшим по физическим и электрохимическим свойствам материалом в настоящее время является платина в виде припеченного порошка или платиновая чернь, нанесенная методом вжигания. Электроды LaSrMO₃ изготавливали методом ионно-плазменного напыления, методом засыпки электродного материала [18]. При пониженных температурах возможно ис-

пользование серебра. Такие электроды создаются методом вжигания; также испытываются новые типы электродов из частиц тонковолокнистой дендритовидной структуры — “серебряной ваты”, изготовленной из хлоридных и нитратных расплавов [18].

Контактное сопротивление на межфазной границе электрод/электролит можно определить из измерений общего сопротивления ячеек с различной толщиной электролита; экстраполяция зависимости сопротивления ячейки от толщины слоя электролита на “нулевую” толщину дает сопротивление границы (рис. III.11.2, см. также рис. III.3.2). Другой метод определения сопротивления границы — анализ импеданса ячейки в широком диапазоне частот (более подробно см. §10 гл. III). В таблице показаны величины контактного сопротивления для различных электродов, использованных при измерении σ серебропроводящих электролитов.

11.2. Влияние давления прессования образцов

Проводимость прессованных образцов зачастую определяется давлением прессования, как это показано на рис. III.11.3 [19]. Как правило, σ сначала возрастает с увеличением давления, затем достигает постоянной величины, после уменьшается. Влияние давления на σ зависит от вида электролита (поликристаллический порошок, монокристалл или стеклообразный монокристалл) и электродных материалов.

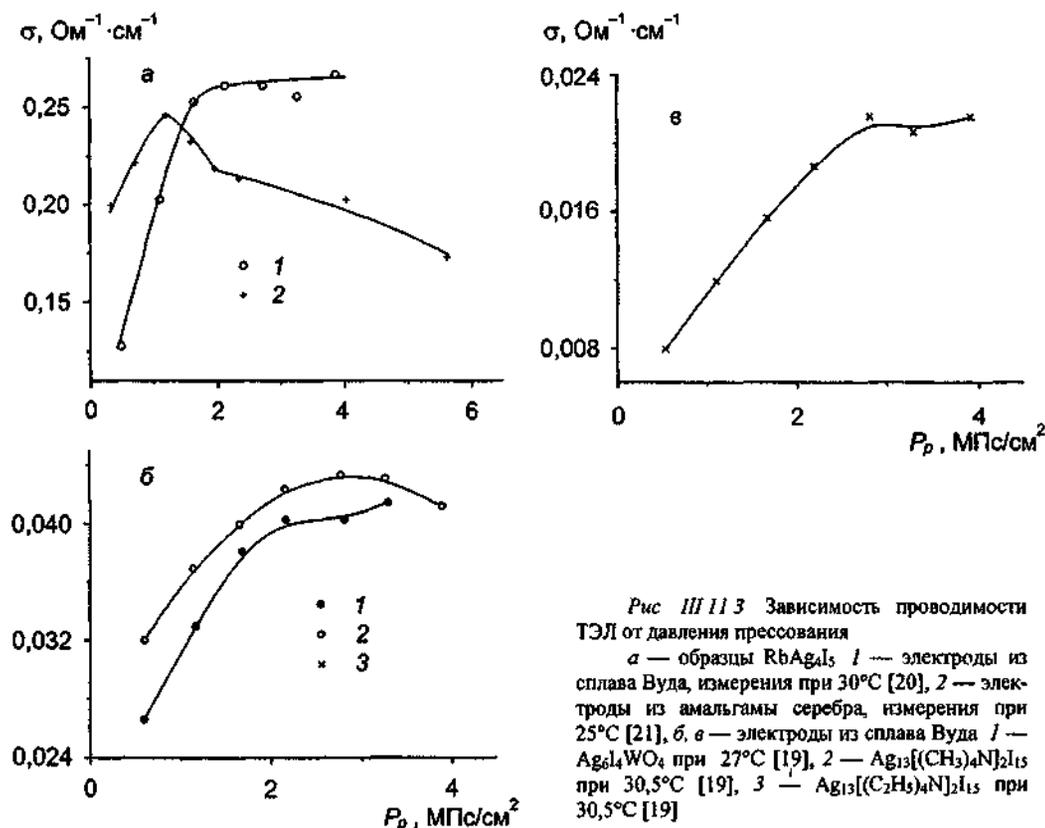


Рис III 11.3 Зависимость проводимости ТЭЛ от давления прессования

a — образцы RbAg_4I_5 1 — электроды из сплава Вуда, измерения при 30°C [20], 2 — электроды из амальгамы серебра, измерения при 25°C [21], *б, в* — электроды из сплава Вуда 1 — $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ при 27°C [19], 2 — $\text{Ag}_{13}[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{I}_{15}$ при $30,5^\circ\text{C}$ [19], 3 — $\text{Ag}_{13}[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{I}_{15}$ при $30,5^\circ\text{C}$ [19]

Таким образом, наблюдаемые эффекты связаны главным образом с образованием плотного, беспористого образца и формированием границы электрод—электролит. Для по-

лучения воспроизводимых результатов часто необходимо обеспечивать постоянное давление поджима электродов [22] на все время проведения экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Чеботин В Н, Перфильев М В Электрохимия твердых электролитов М, 1978
- 2 Луфт Б Д Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников М, 1982
- 3 Ray A K, Subbarao E C // Solid electrolytes and their application / Ed E C Subbarao New York, London, 1980 P 261
- 4 Иванов-Шуц А К Исследование ионной и электронной проводимости монокристаллов твердого электролита $RbAg_4I_3$ Канд дис Свердловск, 1978
- 5 Иванов-Шуц А К, Боровков В С // Электрохимия 1975 Т 11, № 9 С 1451
- 6 Reid W B, Lachowski E E, West A R // Phys Chem Glasses 1990 Vol 31, N 3 P 103
- 7 Owen J R, Maskell W C, Steel B C H e a // Solid State Ionics 1984 Vol 13, N 4 P 329
- 8 Hsueh L, Bennion D N // J Electrochem Soc 1971 Vol 118, N 7 P 1128
- 9 Armstrong R D, Dickinson T, Turner J // J Electrochem Soc 1971 Vol 118, N 7 P 1135
- 10 Наумович В Б, Медведева Л И, Судорзин Н Г, Медведев Б С // Электрохимия 1993 Т 29, № 11 С 1380
- 11 Sinclair D C, Morrison P B, Velasco F, West A R // Solid State Ionics 1990 Vol 37, N 4 P 295
- 12 Demott D S, Hancock P // Proc Brit Ceram Soc 1969 Vol 19 P 193
- 13 Powers R W // Superionic conductors / Eds G D Mahan, W L Roth New York, 1976 P 351
- 14 Powers R W, Mitoff S P // Solid electrolytes / Eds P Hagenmuller, W van Gool New York, 1978 Ch 9
- 15 Kennedy J H, Sammels A F // J Electrochem Soc 1972 Vol 119 P 1609
- 16 Whittingham M S, Huggins R A // Solid state chemistry / Eds R S Roth, S J Schneider Spec Publ Washington, 1972 Vol 364 P 51
- 17 Перфильев М В Демин А К, Кузин Б Л, Липилин А С Высокотемпературный электролиз газов М, 1988
- 18 Дурнова О Ю, Калякин А С, Кузьмин В В // Электрохимия 1997 Т 33, № 9 С 1060
- 19 Shahi K // Phys Stat Sol (a) 1977 Vol 41, N 1 P 11
- 20 Shahi K, Chandra S // J Phys C 1976 Vol 9 P 3105
- 21 Scrosati B, Germano G, Pistoia G // J Electrochem Soc 1971 Vol 118 P 86
- 22 Михайлова А М, Бердников В М, Укше Е А // Электрохимия 1975 Т 11, № 9 С 1397
- 23 Owens B B, Argue G R // J Electrochem Soc 1970 Vol 117 P 898
- 24 Coetzer J, Thackeray M M // Electrochim Acta 1976 Vol 21, N 1 P 37

§ 12. Экспериментальные установки для изучения транспортных характеристик твердых электролитов

12.1. Установка для исследования монокристаллов в области температур 100–450 К

Для проведения измерений проводимости и термоЭДС монокристаллов (и поликристаллических образцов) в температурном диапазоне 100–450 К в условиях вакуума или инертной атмосферы на одном образце (без перемонтажа) была разработана и изготовлена [1] установка, блок-схема которой показана на рис. III.12.1. Установка позволяет поддерживать температуру исследуемого образца в течение 1,5–2 ч с точностью $\pm 0,03$ град и обеспечивает однородность нагрева образцов (с градиентом температуры менее 0,1 град/см). Такие жесткие требования по поддержанию температуры вызваны необходимостью проводить измерения при фазовых переходах в узкой температурной зоне (1–2 град). Требования к однородности нагрева связаны с тем, что наличие даже незначительного температурного градиента в образце может привести к искаженным результатам измерений, особенно при фазовых переходах, поскольку различные части образца будут находиться в разных термодинамических состояниях.

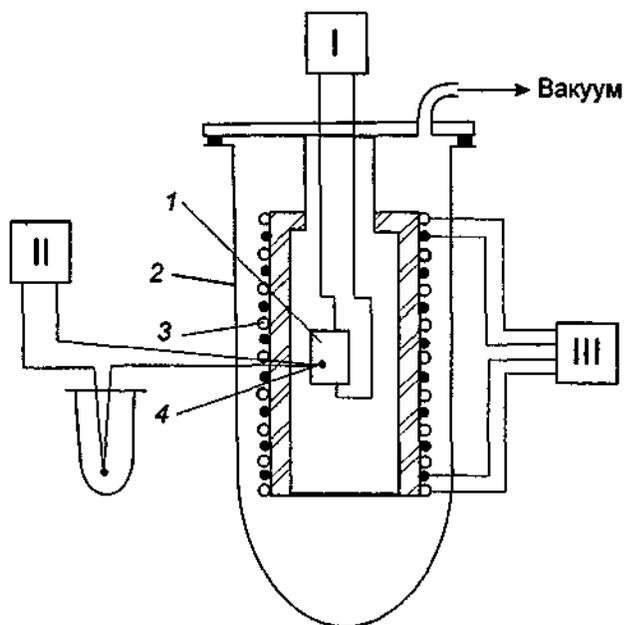


Рис. III.12.1. Блок-схема установки для измерения транспортных характеристик ТЭЛ.

I — схема измерения сопротивления (или термоЭДС); II — схема измерения температуры; III — схема регулирования температуры. 1 — образец; 2 — ампула, 3 — нагреватель; 4 — термопара.

Исследуемый образец зажимается в специальный кристаллодержатель, выполненный в виде цилиндра из нержавеющей стали (рис. III.12.2). Возможность монтирования кристалла в термостатируемом объеме кристаллодержателя обеспечивается специальным вырезом в стенках цилиндра. В верхней и нижней частях кристаллодержателя расположены поджимы, в которых закреплены в тефлоновых изоляторах массивные серебряные токоподводы. Закрепление образца между токоподводами осуществляется с помощью стальной пружины с постоянной жесткостью, которая перемещает нижний токоподвод.

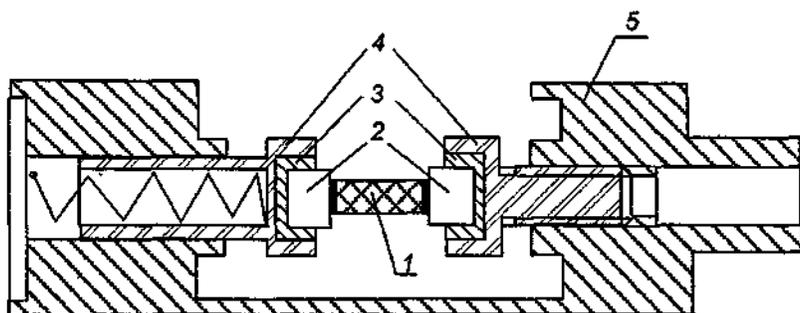


Рис. III.12.2. Кристаллодержатель образца.

1 — образец; 2 — токоподводы; 3 — изоляторы; 4 — подвижные поджимы; 5 — корпус кристаллодержателя.

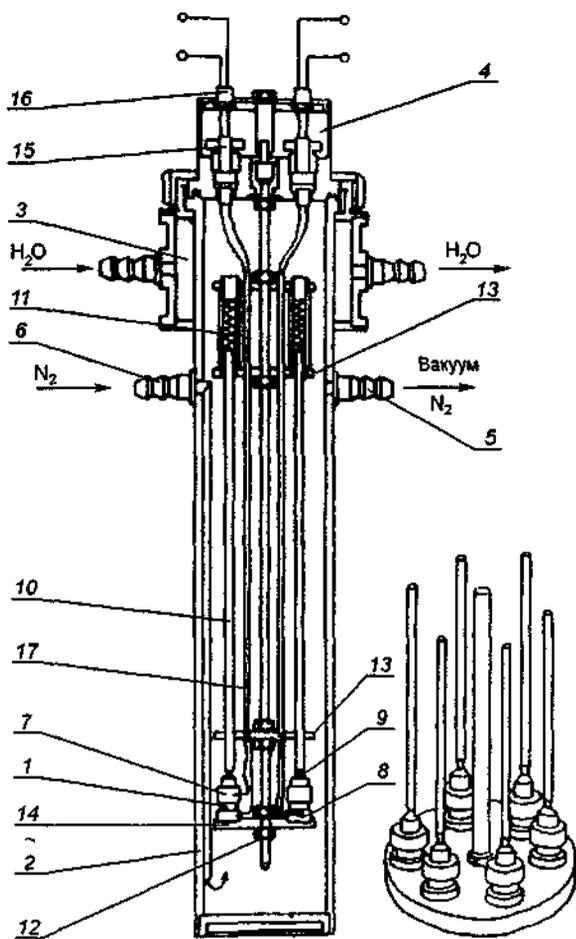


Рис III 123 Конструкция измерительной ячейки

1 — исследуемый образец, 2 — корпус ячейки, 3 — охлаждающая рубашка, 4 — крышка ячейки, 5 — вход для откачки вакуума, 6 — ввод газа, 7 — графитовые диски, 8 — измерительная термопара, 9 — шарнирное соединение, 10 — шток, 11 — пружина, 12 — опорный регулировочный винт, 13 — направляющие диски из ультрамарина, 14 — опорный диск, 15 — вакуумный электроввод, 16 — электрические разъемы, 17 — изолирующие керамические трубки

Изменение температуры установки осуществляется нагревателем, основной частью которого является толстостенный медный цилиндр; на его внешней стороне имеется двухшаговая винтовая нарезка, а по образующим цилиндра расположены продольные пазы. Для достижения наилучшего теплового контакта между нагревателем и кристаллодержателем внутренняя стенка нагревателя и внешняя стенка кристаллодержателя сделаны слегка коническими и тщательно притерты; такая конструкция обеспечивает надежный тепловой контакт, а также не требует дополнительного механического крепления нагревателя.

Проволочный нагревательный элемент и чувствительный датчик (термометр сопротивления или термопара) подключены к прецизионному регулятору температуры.

Измерения температуры образца производят с помощью градуированной термопары, расположенной в непосредственной близости к образцу.

Для исследования импеданса изучаемого объекта использовали мосты переменного тока (P-5021, E8-2 и аналогичные), измерители импеданса (TESLA BM-507, BM-508) и анализатор частотных характеристик (фирмы Solartron).

Несколько видоизмененная установка (блок-схема показана на рис. III.7.1) применяется и для изучения термоэлектрических свойств СИП. Общая конструкция держателя образца остается без изменений, только на один из серебряных токоподводов помещается микронагреватель. Он выполнен в виде оправки из нержавеющей стали, внутренний диаметр которой соответствует диаметру токоподвода. По внешней стороне оправки бифилярно намотан проволочный нагревательный элемент. Величина постоянного тока через элемент регулируется, что позволяет изменять разность температур на концах образца от 0 до 10 град. Для измерения возникающей термоЭДС используются электрометры с большим входным сопротивлением (выше 10^{14} Ом).

12.2. Установка для одновременного исследования 6 образцов в температурном диапазоне 300–800 К

На рис. III.12.3 приведена конструкция ячейки из нержавеющей стали, позволяющей проводить измерения электропроводности одновременно на шести образцах в области температур 290–1470 К [2]. Образец с нанесенными электродами при помощи пружины, расположенной в холодной зоне штока, поджимается между графитовыми дисками, причем сила поджима образца регулируется винтом. Шарнирное соединение штока с верхним графитовым диском позволяет избежать перекоса образца в случае неплоскопараллельности его торцов. Диски диаметром 10 мм вырезались из графита МГОС-4, и их контактная поверхность полировалась. В специальные отверстия, высверленные в графите, вставляются серебряные (или платиновые) штифты диаметром 1 мм с приваренными к ним точечной сваркой серебряными (или платиновыми) проводами диаметром 0,3 мм. В одно из отверстий нижнего диска помещалась измерительная термопара хромель-алюмель. Измерительные и термопарные провода изолируются друг от друга при помощи тонких керамических трубок и через специальные электроводы без разрыва выводятся из ячейки к разъемам. Направляющие и опорные диски выполнены из ультрафарфора. Остальные детали сделаны из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Для удобства измерений все провода коммутированы в одном блоке. Сопротивление проводов в ячейке не превышало 0,3 Ом, а сопротивление изоляции было не ниже 10^{12} Ом. Измерительная ячейка позволяет работать как в вакууме 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст., так и в атмосфере инертного газа, очищенного от следов кислорода и воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов-Шич А.К., Боровков В.С., Фадеев В.Г., Баскаков В.А. Установка для измерений проводимости твердых электролитов в широком интервале температур. — М., 1977. 9 с. — Деп. ВИНТИ, № 3002–77.
2. Мури И.В. Процессы образования и переноса дефектов в бинарных галлах элементов I–IV групп: Докт. дис. Л., 1983.

ТОКИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

§ 13. Вольт-амперные характеристики электрохимических ячеек

При изучении ТЭЛ основное внимание уделяется явлениям, связанным с разупорядочением ионной подрешетки. Вместе с тем в отличие от систем с жидкими электролитами, где переносом тока электронами в объеме раствора практически всегда можно полностью пренебречь, токи, формируемые электронными носителями в системах с СИП, несмотря на их малую величину, могут играть важную роль (здесь и далее под электронными носителями подразумеваются как собственно электроны, так и положительно-заряженные электронные вакансии — “дырки”).

Кроме того, существует целый ряд СИП, в которых электронная составляющая проводимости сопоставима с ионной или даже превосходит ее. Такие материалы, называемые смешанными электронно-ионными проводниками, начинают все активнее использоваться в разнообразных электронных устройствах. Поэтому зачастую появляется задача увеличения электронной проводимости материала, уже обладающего ионной проводимостью.

Следовательно, можно говорить, что ионная проводимость отражает электролитический аспект суперионных материалов, а электронная — их полупроводниковый характер [1, 2].

Дальнейшее рассмотрение носит феноменологический характер, что тем не менее позволяет дать адекватное описание многих явлений.

При наложении электрического поля на ячейку, содержащую СИП, через нее будет протекать ток, причем в зависимости от свойств СИП, материала электродов и условий эксперимента наблюдаемый ток в большей или меньшей степени будет связан с электронными носителями.

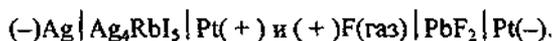
Рассмотрим стационарные электронно-дырочные токи. Если СИП является диэлектриком (т.е. находится в “обычном” состоянии, так что его ионная проводимость тоже мала), то зависимость электронного тока j_{el} от внешнего напряжения V определяется выражениями из теории токов, ограниченных объемным зарядом. Картина качественно меняется, если СИП находится в суперионном состоянии. В таких условиях большое число подвижных ионов экранирует внешнее поле и в глубине образца поле практически отсутствует (т.е. все падение напряжения происходит в области пространственного заряда, размер которой порядка характеристической длины дебаевского радиуса экранирования).

13.1. Поляризационный метод Хейбба–Вагнера

Пусть ЭХЯ собрана с одним обратимым (по отношению к токопроводящим ионам в СИП и электронным носителям) электродом M_1 и вторым электродом M_2 , индифферентным к подвижным ионам, но пропускающим электронный ток:



В зависимости от знака заряда подвижных ионов катодом (анодом) служит либо M_1 , либо M_2 . Примерами ЭХЯ могут быть системы



Платиновый блокирующий ионы электрод в первом случае служит анодом, во втором — катодом. Во второй ячейке используется газовый электрод. Газовые электроды содержат электрически активный элемент в свободном состоянии в виде газа. Они изготавливаются на электропроводной индифферентной основе (обычно из платины или углерода), выполняющей роль материала-носителя, который насыщается газом. Такие электроды именуют по названию как обратимого потенциалообразующего элемента (кислородные, фторные), так и инертного материала (платиновые, угольные).

Рассмотрим для определенности СИП с подвижными однозарядными катионами, электронами и дырками. Плотность электронного тока (j_{el}), протекающего через ячейку типа А, при наложении разности потенциалов V определяется феноменологическим соотношением

$$j_{el} = [-D_e e dn_e/dx + en_e u_e d\phi/dx] + [D_h e dn_h/dx + en_h u_h d\phi/dx]. \quad (1)$$

Здесь ϕ — электрический потенциал, $u_{e,h}$, $D_{e,h}$ — соответственно подвижность и коэффициент диффузии электронов и дырок. Подчеркнем, что уравнение (1) выполняется в каждой точке СИП и концентрации носителей являются, вообще говоря, функцией координаты x .

Плотность ионного тока (j_i) описывается аналогичным соотношением:

$$j_i = -D_e e dn/dx + en_i u_i d\phi/dx. \quad (1a)$$

Для рассматриваемой ЭХЯ типа А в стационарном режиме ионный ток запирается (поскольку электрод M_2 необратимый), а остаточный ток электронов и дырок является чисто диффузионным. Это следует из условия $j_i = 0$ и $dn/dx = 0$ (здесь мы воспользовались основным свойством ТЭЛ, что концентрация ионных носителей велика и потому ионная подсистема все время “выравнивает” градиент концентрации), т.е. в этом случае $d\phi/dx = 0$. Таким образом,

$$j_{el} = -D_e e dn_e/dx + D_h e dn_h/dx. \quad (2)$$

Возникающая здесь ситуация в точности аналогична случаю переноса тока одним сортом ионов в жидких электролитах в условиях избытка фонового электролита, причем роль фона играют подвижные ионы.

Непосредственное интегрирование выражения (2) дает

$$j_{el} L = e D_e [n_e(0) - n_e(L)] + e D_h [n_h(L) - n_h(0)], \quad (3)$$

где $n_{e,h}(0)$, $n_{e,h}(L)$ — концентрации электронных носителей вблизи электродов. Считая, что как на аноде, так и на катоде имеет место локальное равновесие одновременно по электронам и дыркам (т.е. их электрохимические потенциалы непрерывны на границах), легко показать, что в соответствии с уравнением (24) из §1 гл. III, имеет место соотношение

$$-eV = kT \ln[n_e(L)/n_e(0)] = kT \ln[n_h(0)/n_h(L)], \quad (4)$$

в котором V — приложенная к образцу внешняя разность потенциалов.

В силу свойств используемых ячеек концентрация электронов (и дырок) на обратимом электроде есть величина постоянная, не зависящая от V , которая определяется условиями установления равновесия на этой границе (обратимая электродная реакция протекает достаточно быстро, так что ее ток обмена много больше j_{el}). Поэтому уравнение (3) можно записать для ячейки с обратимым катодом

$$j_{el} = j_{e,0} [1 - \exp(-eV/kT)] + j_{h,0} [\exp(eV/kT) - 1] \quad (5)$$

и с обратимым анодом

$$j_{el} = j_{e,L}[1 - \exp(-eV/kT)] + j_{h,L}[\exp(eV/kT) - 1]. \quad (6)$$

Здесь

$$j_{e,h,0} = eD_{e,h}n_{e,h}(0)/L = \sigma_{e,h}(0)kT/eL, \quad j_{e,h,L} = eD_{e,h}n_{e,h}(L)/L = \sigma_{e,h}(L)kT/eL.$$

Соотношения (5), (6) впервые были получены в рамках несколько иного подхода в работах Вагнера [3], который использовал представления, развитые Хеббом [4]. Поэтому метод, основанный на реализации стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) ЭХЯ с обратимым и блокирующими электродами, в основе которого лежит принцип “запирания” ионного тока в ячейках типа А, часто называется поляризационным методом Хебба—Вагнера. Возвращаясь к аналогии с процессами переноса в растворах, отметим, что (5), (6) отвечают выражению, описывающему ВАХ обратимого электрода в избытке фона. При этом току $j_{e,h,0}$ (или $j_{e,h,L}$) соответствует предельный диффузионный ток в капилляре длиной L , на одном из концов которого поддерживается постоянная концентрация.

Наиболее характерные случаи ВАХ, описываемые уравнением (5), показаны на рис. III.13.1. При $\sigma_h(0) \gg \sigma_e(0)$ и $V \gg kT$ наблюдается экспоненциальный рост электронно-дырочного тока (рис III.13.1, кривая 1):

$$j_{el} = j_{h,0} \exp(eV/kT).$$

Поэтому в координатах $(\ln j_{el}, eV/kT)$ ВАХ должна иметь вид прямой линии с углом наклона 45° ; по отсечке на оси ординат можно определить величину $\ln j_{h,0}$ и, следовательно, $\sigma_h(0)$.

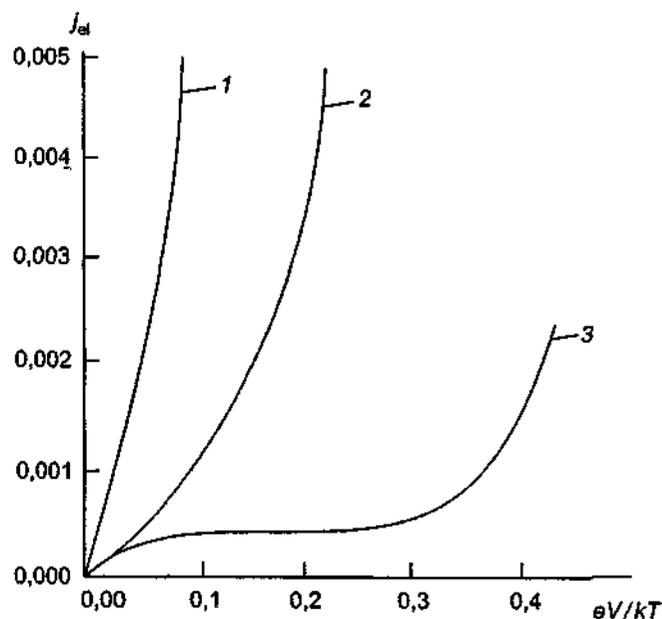


Рис. III.13.1 ВАХ ячейки типа А, рассчитанные по уравнению (5) (значения тока даны в отн ед)
Объяснение см в тексте.

В обратном предельном случае ($\sigma_h(0) \ll \sigma_e(0)$) на кривой $j_{el}(V)$ имеется участок, соответствующий току насыщения, $j_{e,0}$ (рис. III.13.1, кривая 3), поэтому ВАХ строится в координатах $j_{el}, eV/kT$ и, определив величину $j_{e,0}$, рассчитывается проводимость $\sigma_e(0)$.

Наконец, при условии примерного равенства величин электронной и дырочной проводимостей, $\sigma_e(0) \approx \sigma_h(0)$, ВАХ имеет вид, схематически показанный на рис. III.13.1, кривая 2. В этом случае для графического определения $j_{e,0}$ и $j_{h,0}$ можно использовать построение ВАХ в координатах $j_{e,h} / [\exp(eV/kT) - 1]$, $\exp(-eV/kT)$, как это было предложено Паттерсоном [5].

Если концентрации электронных носителей не фиксированы (тем или иным способом) ни на одной из границ, значение тока через ячейку будет также определяться диффузионной составляющей, и соотношение (3) остается справедливым. Однако для получения зависимостей типа (5), (6) надо сделать дополнительные предположения. Так, для симметричной ячейки с инертными электродами в результате наложения разности потенциалов на одной из границ возникает своеобразный обратимый электрод (благодаря осажденным мобильным ионам), образующий промежуточную фазу (при этом, возможно, химический потенциал ионов в такой осажденной "фазе" будет отличаться от соответствующей стандартной величины).

Подчеркнем, что результаты, полученные с помощью описанного поляризационного метода, можно анализировать лишь в тех случаях, когда приложенное к ячейке напряжение значительно меньше потенциала разложения соединения, а количество выделившегося компонента не превышает предел его растворимости в изучаемом соединении. Сверх того, даже при потенциалах, не превышающих потенциал разложения, в ряде случаев необходимо учитывать возможность распада соединения [6].

В частности, распад соединения может происходить из-за его испарения. Рассмотрим для примера ячейку типа А с бинарным соединением МХ (где Х — летучий компонент, образующий газ X_2). Пусть ячейка помещена в объем, заполненный газом, и парциальное давление газа X_2 в нем составляет P_{X_2} . После достижения равновесия между образцом и газовой средой к ячейке прикладывается разность потенциалов V , что приводит к изменению химических потенциалов μ_M и μ_X в образце. В результате на границе с блокирующим электродом нарушается условие равновесия по компоненту Х в СИП и газовой фазе. Если парциальное давление газа в газовом пространстве около блокирующего электрода ниже, чем непосредственно на межфазной границе, то через ячейку будет протекать ток. Именно такая ситуация реализуется в условиях постоянной прокачки инертного газа через установку с исследуемым образцом. При этом вследствие электролиза в ячейке типа А будет протекать постоянный ток, связанный с разложением (испарением) СИП, т.е. нарушаются условия блокировки ионов и тем самым применимости полученных уравнений.

Мизусаки с соавторами специально исследовал указанный эффект экспериментально [7–10] и показал, что при использовании инертных электродов из графита (пористого материала) необходимо применять измерительную ячейку особой конструкции, чтобы инертный электрод был полностью изолирован от окружающей среды. При этом на границе МХ|С устанавливается равновесное значение P_{X_2} , соответствующее приложенному напряжению.

В целом использование различного типа ячеек слабо отражается на общей форме ВАХ. Вместе с тем при обработке экспериментальных результатов по формулам (5), (6) могут получаться заметно искаженные количественные значения характеристических параметров электронных носителей. На рис. III.13.2 показаны результаты исследования иодистого серебра; видно, что использование ячеек обычной конструкции приводит к результатам, не подчиняющимся уравнению (5) (электронный ток не зависит от размеров образца, кривая 1), в то время как при применении измерительной ячейки особой конструкции наблюдается, как и следовало ожидать, зависимость j_{e1} от L .

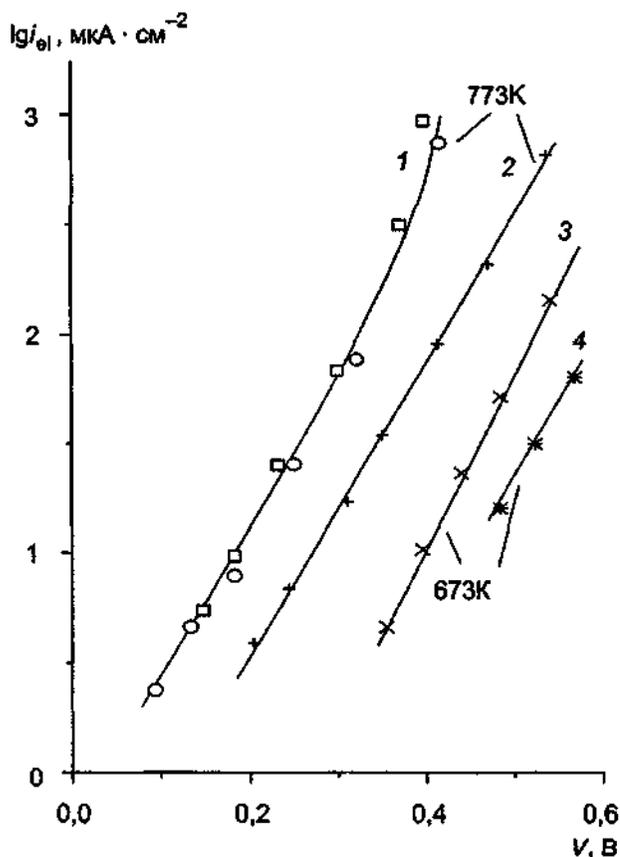


Рис. III.13.2 ВАХ ЭХЯ Ag|α-Ag|C (по данным [7]).
 1 — ячейка обычной конструкции, $L = 2,7$ и $6,0$ мм, 2-4 — ячейки специальной конструкции, $L = 3,3$ мм (2, 3) и $6,5$ мм (4). Крестики — $L = 2,7$ мм, квадратики — $L = 6$ мм.

В ряде экспериментов обнаружены качественные отклонения от ВАХ, описываемых уравнениями (5), (6), что может быть связано с неполным блокированием ионного тока на электродах.

13.2. Кинетический режим протекания электронных токов

До сих пор считалось, что скорость результирующего процесса переноса электрического заряда определяется диффузией электронных носителей в объеме СИП. Однако в определенных условиях лимитирующей стадией процесса протекания тока может оказаться не транспорт носителей в объеме проводника, а перенос заряда через границу раздела. Известно, что ВАХ в этом случае дается выражением, по своей структуре сходным с уравнением (5) (для простоты ниже ограничимся случаем существования только электронных носителей):

$$j_e = j'_{e0} [1 - \exp(-eV/kT)]. \quad (7)$$

Различие состоит в значении j'_{e0} , зависящей от характера движения носителей непосредственно вблизи границы раздела. По смыслу величина j'_{e0} в (7) аналогична току обмена в электрохимических системах, а не предельному диффузионному току, как $j_{e,0}$ в (5). Для $j'_{e,0}$ можно получить явные математические выражения в предельных случаях “тонкого” запирающего слоя (диодная теория) и “толстого” слоя.

Согласно диодной теории ток электронов из полупроводника ограничен их током эмиссии в металл. В случае “тонкого” запирающего слоя (размеры слоя меньше длины свободного пробега электрона) получается, что $j'_{e,0}$ совпадает с током термоэмиссии

$$j_T = AT^2 \exp(-E_B/kT).$$

Здесь $A = 4\pi m_0 e k^2 / (2\pi\hbar)^3$ (где m_0 — масса свободного электрона), E_B — контактная разность потенциалов. Численно величина A , называемая постоянной Ричардсона, равна $120 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ (реально она может несколько отличаться от приведенного значения из-за пренебрежения при выводе эффектом туннелирования, отличием эффективной массы от m_0 и рядом других факторов).

В соответствии с моделью “толстого” слоя (когда его размеры значительно больше длины свободного пробега) ток электронов лимитируется скоростью их переноса через обедненный слой, который формируется в области пространственного заряда вблизи границы раздела. Для сравнительно высоких напряжений ($V \gg kT/e$) j'_{e0} определяется следующим выражением:

$$j'_{e0} = eu_e N_c E \exp(-eE_B/kT), \quad (8)$$

где E — максимальное значение напряженности электрического поля на границе $x = 0$, причём E зависит от V .

Для рассматриваемого кинетического режима протекания тока в ячейке типа А использование формулы (7) возможно, когда второй контакт — “омический”. В частности, обратимый по отношению к переносящим ток ионам контакт можно считать омическим, если равновесие на нем не нарушается и при прохождении тока. В противном случае необходимо рассматривать процессы на обоих электродах.

В зависимости от того, какая из двух величин — j_{e0} или j'_{e0} — меньше, максимальный электронный ток будет определяться либо транспортом в объеме (диффузионный режим), либо переходом через границу (кинетический режим). Поскольку аналитический вид зависимостей $j(V)$, даваемый (5) и (7), одинаков, из сказанного следует, что для однозначного заключения о применимости той или иной модели к конкретным СИП недостаточно изучения лишь ВАХ. В большинстве исследованных случаев предположение о лимитирующем характере диффузионного режима является, по-видимому, оправданным (в ряде работ это доказано экспериментально путем изучения зависимостей электронных токов от толщины слоя образца). Следует вместе с тем отметить, что обратный случай, когда определяющую роль играют явления на контакте, нельзя считать a priori исключенным.

Для системы $\text{AgI} | \text{Ag}_4\text{RbI}_5 | \text{C}$ было установлено [11], что зависимость электронных токов от потенциала при различных температурах описывается соотношением $j_e = j_0 \exp(eV/kT)$ (рис. III.13.3). При формальной обработке эксперимента по уравнению (5) найдено, что электронно-дырочная проводимость чрезвычайно мала и составляет $\sigma_h = 10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 К. Оценки концентрации дырочных носителей (n_h) в этом случае дают 10^{-7} см^{-3} , что указывает, по-видимому, на некорректность используемого подхода.

Полученные результаты допускают трактовку и в рамках иной модели, в которой рассматривается переход электронов через запирающий слой на границе с индифферентным электродом. Величина потенциального барьера на выпрямляющем контакте $\text{Ag}_4\text{RbI}_5 | \text{C}$, рас-

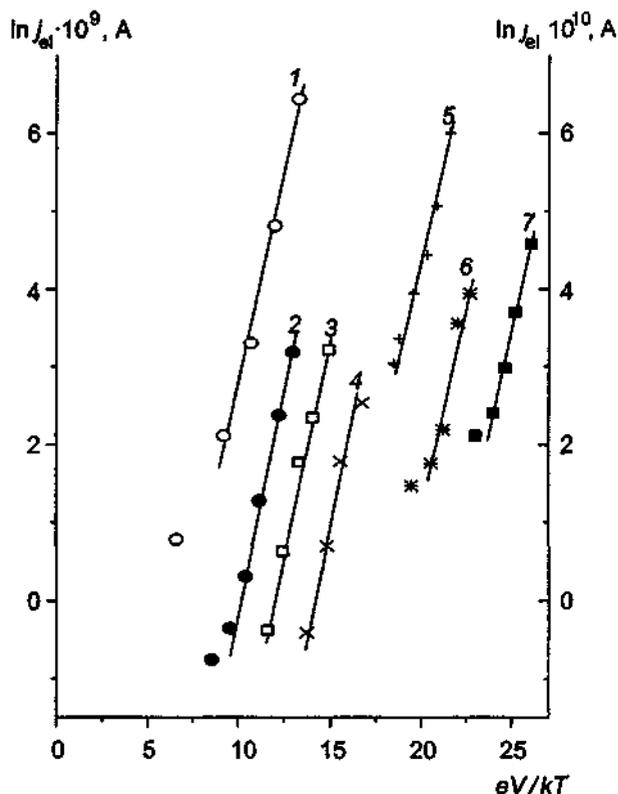


Рис III 13 3 ВАХ ячейки $\text{Ag}|\text{Ag}_x\text{RbI}_3$ (монокристалл)|С при различных температурах [11]
 1 — 438,6 К, 2 — 395,3 К, 3 — 378,8 К, 4 — 353,4 К, 5 — 334,1 К, 6 — 315,8 К, 7 — 297 К

считанная в соответствии с диодной теорией, согласуется с экспериментально определяемой величиной барьера. Таким образом, для однозначного выбора модели необходимо привлечение дополнительных экспериментальных данных.

Выше были проанализированы равновесные и стационарные процессы с участием электронных носителей. В то же время исследования нестационарных процессов позволяют получить новую информацию о кинетических характеристиках электронных носителей. Более подробно описание различных нестационарных методов определения электронной проводимости дано в отдельной главе, посвященной процессам электронной проводимости в ТЭЛ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гуревич Ю Я, Иванов-Шуц А К // Электрохимия 1980 Т 16, № 1 С 3
- 2 Gurevich Yu Ya, Ivanov-Schutz A K // Semiconductors and semimetals / Eds R K Willardson, A C Beer New York, 1988 Vol 26 P 229
- 3 Wagner C // Proc 7th Meeting CITCE Lindau, 1955 London, 1957 P 361
- 4 Hebb M N // J Chem Phys 1952 Vol 20, N 1 P 185
- 5 Patterson J W // Electrical conductivity in ceramic and glass / Ed NN Taitan New York, 1974 Pt B P 453
- 6 Крегер Ф Химия несовершенных кристаллов / Пер с англ М, 1969
- 7 Mizusaki J, Fueki K, Mukaibo T // Bull Chem Soc Japan 1978 Vol 51 P 694
- 8 Mizusaki J, Fueki K, Mukaibo T // Bull Chem Soc Japan 1979 Vol 52 P 1890
- 9 Mizusaki J, Fueki K // Revue Chimie Miner 1980 Vol 17 P 356
- 10 Mizusaki J, Fueki K // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N 1 P 85
- 11 Иванов-Шуц А К // Электрохимия 1979 Т 15, № 5 С 688

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

§ 14. Взаимодействие с электромагнитным излучением

Экспериментальные работы по спектроскопии суперионных материалов осуществляются с использованием практически всех современных методов исследований: комбинационного, рэлеевского, бриллюэновского рассеяния света, инфракрасной спектроскопии, ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), диэлектрических измерений, мессбауэровской спектроскопии [1–4].

14.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия)

Проходящий через ТЭЛ поток электромагнитного излучения в результате взаимодействия с отдельными частицами и коллективными возбуждениями в кристалле участвует в процессах как упругого, так и неупругого (т. е. сопровождающегося изменением частоты) рассеяния. Наиболее тесно связаны с микрохарактеристиками кристалла процессы неупругого рассеяния¹⁾.

При неупругом рассеянии света на длинноволновых акустических фононах возникают *бриллюэновские спектры*, а при рассеянии на оптических фононах — спектры *комбинационного рассеяния* (рамановские). Оба метода позволяют исследовать моды, нестабильные при $q = 0$. Рассеяние на перераспределяющихся передемпфированных модах приводит к возникновению квазиупругого *рэлеевского пика*.

Во всех случаях эксперимент состоит в измерениях частоты, интенсивности и поляризации рассеянного света.

Условно в спектре рассеянного света можно выделить три области. Рамановские частоты, обусловленные рассеянием на оптических фононах, лежат в области $10\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ($3 \cdot 10^{11}\text{--}10^{13}\text{ Гц}$)²⁾. Бриллюэновские спектры, возникающие вследствие рассеяния на акустических фононах, занимают интервал $1\text{--}0,05\text{ см}^{-1}$ ($1,5 \cdot 10^9\text{--}3 \cdot 10^{10}\text{ Гц}$), а рэлеевские спектры, обусловленные рассеянием на перераспределяющихся модах, покрывают интервал $10^{-9}\text{--}10^{-4}\text{ см}^{-1}$ ($30\text{--}3 \cdot 10^6\text{ Гц}$) (см. рис. III.10.1).

В качестве источников света для спектроскопии комбинационного рассеяния обычно используют лазер. Свет, рассеянный образцом, фокусируется на входную щель спектрометра с дифракционной решеткой, действующего в качестве настраиваемого фильтра. Изображение входной щели спектрометра направляется на катод фотоумножителя; сигнал с фотоумножителя поступает в схему “счета фотонов” и записывается самописцем.

Разрешение, достигаемое с использованием двойного спектрометра с дифракционными решетками, составляет обычно 1 см^{-1} , а частотный диапазон $\nu - \nu_0 = 4000\text{—}30\text{ см}^{-1}$. Применяя специальные фильтры, диапазон можно расширить до 10 см^{-1} от лазерной линии ν_0 .

Интенсивность I_R неупруго рассеянного излучения частоты ω согласно флуктуационно-диссипативной теореме [1] можно записать в виде

$$I_R = A \epsilon''[\omega] [1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)]. \quad (1)$$

Здесь $\epsilon''(\omega)$ — мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$, величина A пропорциональна квадрату матричного элемента соответствующего квантово-механи-

¹⁾ Его называют также рассеянием Манделъштама — Рамана — Бриллюэна.

²⁾ Напомним, что волновое число ν связано с частотой f соотношением $\nu = f/c$.

ческого перехода, \hbar — постоянная Планка, k_B — константа Больцмана. Структура знаменателя в (1) обусловлена тем, что кванты электромагнитного поля подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна.

Зависящая от частоты проводимость $\sigma(\omega)$, описывающая диссипативные процессы в системе, связана с $\epsilon''(\omega)$ соотношением

$$4\pi\sigma(\omega)/\omega = \epsilon''(\omega). \quad (2)$$

Если частоты излучения таковы, что $\hbar\omega \ll k_B T$, а величина A слабо зависит от ω , то согласно (1) и (2)

$$\sigma(\omega) \sim \omega^2 I_R.$$

Из последнего соотношения следует, что спектры неупругого рассеяния содержат непосредственную информацию о микроскопических деталях механизма проводимости. Кроме того, независимое определение функции $\epsilon''(\omega)$, например по данным инфракрасного поглощения и отражения, также непосредственно связывается с частотным поведением проводимости $\sigma(\omega)$.

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ в рамках одной из простейших моделей может быть найдена из рассмотрения колебаний гармонического осциллятора с затуханием, находящегося во внешнем электрическом поле E :

$$\ddot{r} + \gamma\dot{r} + \omega_0^2 r = q/m E. \quad (3)$$

Здесь r , q и m — соответственно координата, заряд и масса (приведенная) колеблющегося иона, ω_0 — собственная частота его колебаний в решетке кристалла, γ — константа затухания (диссипации). Полагая, что $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ (здесь и ниже $i \equiv \sqrt{-1}$ — мнимая единица), из (3) легко вычислить наведенный дипольный момент $p = qr$ и, следовательно, поляризуемость $\alpha(\omega)$ системы ($p = \alpha(\omega)E$). Величина $\epsilon(\omega)$ находится затем по формуле

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + 4\pi\alpha(\omega)n,$$

где n — число рассеивающих излучение колеблющихся ионов в единице объема, а ϵ_∞ — значение $\epsilon(\omega)$ при $\omega \rightarrow \infty$ (в еще более упрощенной модели $\epsilon = 1$). В результате для $\epsilon(\omega)$ получается

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + S\omega_0^2/(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma), \quad (4)$$

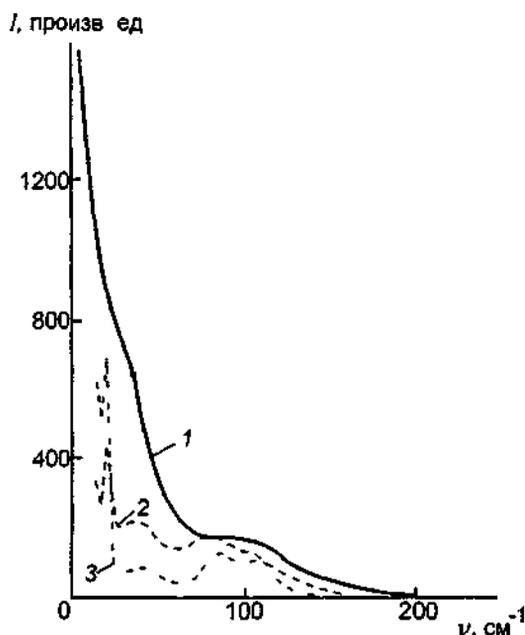
где S — безразмерная постоянная и согласно (3) она равна $4\pi q^2 n/m\omega_0^2$. Величина $\epsilon''(\omega)$ в соответствии с (4) определяется выражением

$$\epsilon''(\omega) = S\omega_0^2 \omega \gamma / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2]. \quad (5)$$

Соответствующие выражению (5) спектры поглощения должны иметь характерную колоколообразную форму (распределение Лорентца). Несмотря на простоту исходной модели, она оказывается достаточно эффективной вплоть до частот в инфракрасной области, и спектры неупругого рассеяния ряда ТЭЛ хорошо описываются соотношениями (1) и (5) в AgI [5], RbAgI₃ [6], бета-глиноземах [7, 8] и во флюоритах [9].

Для иодистого серебра было найдено [5], что при $\omega > 80 \text{ см}^{-1}$ вид спектров комбинационного рассеяния одинаков в обоих фазах (рис. П.14.1) (до и после $\beta \rightarrow \gamma$ -перехода), однако спектры сильно отличаются в области частот $10\text{--}60 \text{ см}^{-1}$.

Рис III 141 Спектры комбинационного рассеяния кристалла AgI [5]
1 — 149°C, 2 — 140°C, 3 — 23°C



Анализ показывает, что при $\omega > 10 \text{ см}^{-1}$ в проводимость больший вклад вносят колебания ионов, в то время как при $\omega < 10 \text{ см}^{-1}$ — главным образом диффузия ионов Ag^+ , т.е. σ приближается к величине $\sigma(0)$, т.е. измеренной на постоянном токе.

Хуберман [10, 11] определил частоту ω_b , разделяющую диффузионную часть проводимости от колебательной:

$$\omega_b = 6D/r_0^2, \quad (6)$$

где D — коэффициент диффузии; r_0 — расстояние между потенциальными минимумами. Для $\alpha\text{-AgI}$ величины $D = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $r_0 = 2,26 \text{ \AA}$ [12], поэтому $\omega_b \approx 0,8 \text{ см}^{-1}$.

14.2. Спектроскопия инфракрасного поглощения и отражения

Нормальная мода колебаний кристалла будет активна в инфракрасном свете, если атомные смещения, отвечающие этой моде, приводят к возникновению электрического дипольного момента M . Взаимодействие такой моды со световой волной описывается членом $M \cdot E$. Если он отличен от нуля и частоты световой волны и нормальной моды в центре зоны Бриллюэна приблизительно равны, то будет иметь место резонансное поглощение инфракрасного излучения.

Обычно измеряют спектры отражения. В этом случае вычисляются частотные зависимости вещественной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* .

С точки зрения квантовой теории резонансное поглощение инфракрасного излучения оптическими решеточными модами состоит в поглощении фотона с частотой ω_0 и волновым вектором k_0 и образовании фонона или псевдоспиновой волны с частотой ω_j и волновым вектором q . Согласно законам сохранения энергии и импульса

$$\omega_0 = \omega_j, \quad k_0 = q_j \approx 0$$

Нетрудно показать, что инфракрасная световая волна может взаимодействовать лишь с перпендикулярными решеточными модами. В инфракрасном спектре будут активны лишь те нормальные моды Q_j , которые вносят вклад в полный дипольный момент кристалла.

Непосредственным обобщением выражения (3), используемым при описании свойств ионных кристаллов в инфракрасной области спектра, служит соотношение

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}, \quad (7)$$

где S_j — безразмерная сила осцилляторов моды j , характеризующая вклад данной моды в статическую ($\omega = 0$) диэлектрическую проницаемость; $\sum_j S_j = \epsilon_\infty - \epsilon(0)$. Спектр поглощения,

соответствующий выражению (7), представляет собой набор пиков, типа описываемых соотношением (5), которые, вообще говоря, перекрываются между собой.

Экспериментально дисперсия ϵ' наблюдалась в α -AgI [13–15], α -RbAg₄I₅ [16], (C₂H₅NH)Ag₃I₆ [17]. Показатели преломления n и поглощения k находят из частотной зависимости коэффициента отражения r

$$r = |r| e^{i\Theta} = \frac{n-1-ik}{n+1-ik} = \frac{\sqrt{\epsilon}-1}{\sqrt{\epsilon}+1}.$$

Величину Θ можно определить из зависимости $r(v)$, применив интегральное преобразование Крамерса—Кронига

$$\Theta(v) = \frac{2\pi}{v} \int_0^\infty \frac{\ln|r(v')|}{v'^2} dv', \quad (8)$$

связывающее мнимую часть отклика системы с частотной зависимостью его вещественной части.

Найдя ϵ , можно найти и $\sigma(\omega)$ в соответствии с уравнением (2). Для α -AgI проведенный анализ показал [14,15], что дисперсия $\sigma(\omega)$ при частотах выше 10^{12} Гц аналогична зависимости σ для β -фазы при комнатной температуре, т.е. не отличается от дисперсии $\sigma(\omega)$ обычного ионного кристалла.

Для интерпретации широких низкочастотных зон в инфракрасных спектрах необходимо учесть, что в кристаллах со структурным разупорядочением теорема Блоха неверна. Следовательно, обычное правило отбора $q \approx 0$ нарушается в том смысле, что все моды становятся видимыми, несмотря на величины их волновых векторов. Поэтому, рассматривая катионы как ансамбль стохастических осцилляторов, в случае “сверхзатухания” получим $\epsilon''(\omega)$ в виде, даваемом уравнением (7), т.е. с максимумами на частотной шкале.

14.3. Комплексная проводимость в микроволновом и субмиллиметровом диапазонах

Наиболее подходящими методами исследования электрических свойств СИП в метровом и дециметровом диапазонах волн являются методы коаксиальной линии [17, 18]. Главное их достоинство — широкополосность, возможность определения ϵ и σ в диапазоне частот 10^6 – 10^{10} Гц. Изучаемый образец в виде цилиндра или параллелепипеда помещается в конец коаксиального волновода, являясь его конечной нагрузкой (рис. III.14.2). Промежуток

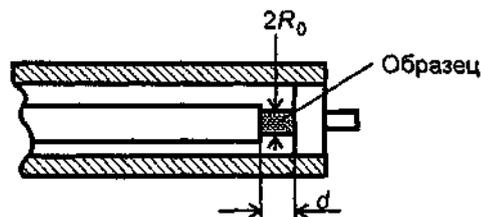


Рис. III.14.2. Расположение образца для исследований в коаксиальной линии.

между центральным проводником коаксиала и закорачивающим поршнем образует измерительный конденсатор, центральная часть которого занята измеряемым образцом. Проводимость и диэлектрическая проницаемость определяются соотношениями [18]

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 K_c (1 + \operatorname{tg}^2 \varphi / 2)}{Z_0 C_0 (1 + K_c^2 \operatorname{tg}^2 \varphi / 2)}, \quad \epsilon = \frac{[(K_c^2 - 1) \operatorname{tg} \varphi / 2]}{[Z_0 C_0 \omega (1 + K_c^2 \operatorname{tg} \varphi / 2)] - C_p / C_0}$$

Здесь K_c — коэффициент стоячей волны, φ — фаза коэффициента отражения, Z_0 — волновое сопротивление линии, ω — циклическая частота измерительного поля, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, C_p — паразитная емкость измерительного конденсатора, $C_0 = \epsilon_0 S / d$, S — площадь поперечного сечения образца, d — его длина.

Орлюкасом с соавторами был разработан [19] автоматизированный стенд для измерения электропроводности в диапазоне температур 100–650 К, а Функе с соавторами при микроволновых исследованиях в диапазоне частот 10–30 ГГц была использована специальная методика, пригодная для измерений в материалах с высокими потерями [20]. В этих экспериментах определялась комплексная диэлектрическая постоянная $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, а затем комплексная проводимость σ^* .

Для изучения диэлектрических свойств материалов в миллиметровом диапазоне (СВЧ-диапазон от 35 до 80 Гц) стандартные методы непригодны, поскольку из-за высокой проводимости материала толщина скин-слоя становится меньше 1 мм (для $\sigma > 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и поле в образец проникает на очень небольшую глубину. Поэтому необходимо использовать специальные методы, например образец помещают в центре широкой стенки волновода и измеряют модуль и фазу комплексного коэффициента отражения [19].

В области субмиллиметровых волн (10^{11} – 10^{12} Гц) наиболее успешно используется ЛОВ-спектроскопия [21]. ЛОВ (лампа обратной волны) — электронный генератор с плавной широкодиапазонной перестройкой частоты. ЛОВ-спектрометры позволяют независимо определять действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости в отдельных точках по частоте с возможностью регистрации ϵ' и ϵ'' в виде спектров в реальном масштабе времени. Многие проявления динамики подвижной подсистемы в СИП наблюдаются на частотах ниже 100 см^{-1} (менее $3 \cdot 10^{12}$ Гц), и частотные зависимости проводимости более или менее ясны для частот ниже примерно 1 см^{-1} (менее $3 \cdot 10^{10}$ Гц) и выше 30 см^{-1} (более 10^{12} Гц). Поэтому исследования в субмиллиметровой области, $2 \text{ см}^{-1} < \omega < 20 \text{ см}^{-1}$, являются очень перспективными [22].

Измерения диэлектрических характеристик в широком диапазоне частот были проведены на ряде объектов: α -AgI [14, 22], α -CuI [23], β -CuBr [24], α -RbAg₄I₅ [22, 25]. Как правило, наблюдается бездисперсионное поведение σ на низких частотах и осцилляторный отклик (пик) — на высоких частотах (в диапазоне 20–30 ГГц). При малых частотах (в диапазоне менее 10^8 ГГц) ϵ' постоянна и имеет отрицательную величину, что согласуется с соотношением Крамерса—Кронига.

Зависимость $\sigma(\omega)$ похожа на зависимость типа Друде, что согласуется с предсказаниями теоретических моделей [11, 25].

14.4. Специфика суперионных проводников

Специфика ТЭЛ связана с разупорядочением одной из подрешеток кристалла, что может проявляться в целом ряде эффектов, связанных со взаимодействием вещества с излучением: разные ионы из-за отличия в кристаллическом окружении будут иметь различные собственные частоты колебаний; вследствие нарушения периодичности решетки будут нарушены правила отбора, что может привести к искажению спектров излучения.

В результате температурных фазовых переходов в ТЭЛ также могут существенно меняться вероятности оптического возбуждения различных частот. Математически это эквивалентно изменению величин S_j , т. е. высот соответствующих пиков. При этом, если происходит изменение симметрии решетки кристалла, меняются также правила отбора для оптических переходов, что вызывает исчезновение (или появление) в спектре поглощения отдельных пиков. Указанные эффекты отчетливо наблюдаются в эксперименте [8–11].

В AgI при $\beta \rightarrow \gamma$ -переходе в спектрах комбинационного рассеяния исчезает линия при $\omega < 17 \text{ см}^{-1}$, а в области $\omega < 70 \text{ см}^{-1}$ в α -фазе происходит существенное увеличение рассеяния. Анализ рамановских спектров RbAg_4I_5 показывает, что при $\gamma \rightarrow \beta$ -переходе исчезает мода $22,9 \text{ см}^{-1}$ [6], а для KAg_4I_5 — мода $22,7 \text{ см}^{-1}$ [26]. При $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе спектр комбинационного рассеяния не испытывает заметного изменения.

Для Na^+ - β -глинозема и Ag^+ - β -глинозема [27] моды E_{2g} хорошо описываются соотношением Лорентца, которое получается из (1) и (5):

$$I_R = A(1+n) \frac{\epsilon_\infty S \omega_0^2 \omega \gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega \gamma)^2}. \quad (9)$$

Есть, однако, разница между инфракрасным и рамановским спектрами для Na^+ - β - Al_2O_3 . Из первых следует, что $\omega_0 \sim 65 \text{ см}^{-1}$ и $\gamma \sim 75 \text{ см}^{-1}$, а вторые дают более узкий пик с $\gamma \sim 25 \text{ см}^{-1}$ (при 300 К). Для Ag^+ - β - Al_2O_3 оба типа спектров лучше согласуются.

Для фторидов и хлоридов BaF_2 , PbF_2 , SrCl_2 с флюоритовой структурой рамановские спектры свидетельствуют [28], что при переходе в разупорядоченную фазу происходит сильное затухание наблюдаемых пиков.

В ряде работ с учетом специфики движения ионов в ТЭЛ предприняты попытки обобщения описанной модели ансамбля гармонических осцилляторов в несколько ином направлении. В частности, в [29] предложена модель осциллятора с “конечной памятью”. Согласно этой модели сила, действующая на ион в момент t , зависит от его скорости \dot{r} в предыдущие моменты. Математически это по существу сводится к замене в (3) слагаемого $\omega_0^2 r$ на

$\omega_0 \int_{-\infty}^t M(t-t') \dot{r}(t') dt'$, где $M(t-t')$ — “функция памяти”. Если выбрать эту функцию в виде

$$M(t-t') = \exp[-(t-t')/\tau_c],$$

где τ_c — время корреляции, то в случае гармонического сигнала ($\sim \exp(-i\omega t)$) приведенный интеграл вычисляется непосредственно, и окончательный ответ получается сразу путем замены в (4) ω_0^2 на $\omega_0^2 i\omega / (i\omega - \tau_c^{-1})$. В этом случае проводимость $\sigma(\omega)$ определяется выражением

$$\sigma(\omega) = \frac{q^2 n \tau_c^{-1} (\omega_0^2 - \omega^2 + \gamma \tau_c^{-1}) + \omega^2 (\gamma + \tau_c^{-1})}{m (\omega_0^2 - \omega^2 + \gamma \tau_c^{-1}) + \omega^2 (\gamma + \tau_c^{-1})} \quad (10)$$

Вычисляемое далее с помощью соотношения (10) значение $\sigma(\omega)$ для α -AgI при соответствующем подборе параметров хорошо согласуется с экспериментом (рис. III 14 3)

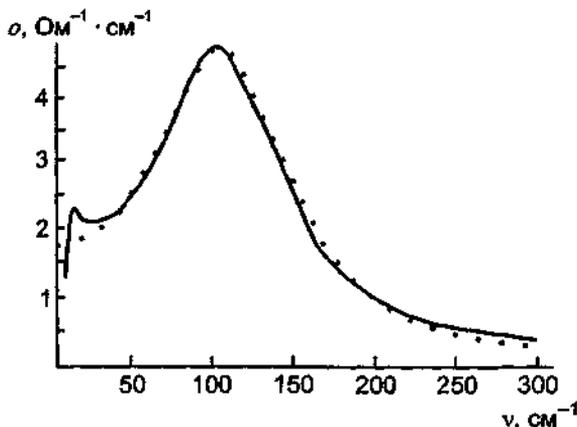


Рис III 14 3 Проводимость $\sigma(\nu)$ α -AgI при $T = 453$ К

Сплошная кривая — данные измерений в далекой инфракрасной области, точечная — подгонка с помощью уравнения (10) (по данным [29])

Физический смысл времени τ_c достаточно нагляден: при $\omega \ll \tau_c^{-1}$ роль электрического поля сводится в основном к инициированию диффузионного движения иона (член, пропорциональный ω_0^2 , мал); напротив, при $\omega \gg \tau_c^{-1}$ преобладающим является колебательный вид движения

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Рассеяние света в твердых телах / Ред М М Кардона М, 1979
- 2 Chase L L // Superionic conductors / Eds G D Mahan, W L Roth New York, 1976 P 299
- 3 Делани М Дж, Уишода С // Физика суперионных проводников / Пер с англ, Под ред М Б Саламона Рига, 1982 С 146
- 4 Ishigame M, Shin S, Suemoto T // Solid State Ionics 1991 Vol 47, N 1 P 1
- 5 Burns G, Dacol F H, Shafer M W // Phys Rev, B 1977 Vol 16, N 5 P 1416
- 6 Burns G, Dacol F H, Shafer M W // Solid State Commun 1976 Vol 19 P 287
- 7 Chase L L, Hao C H, Mahan G D // Solid State Commun 1976 Vol 18 P 401
- 8 Allen S J Jr, Remick J P // Phys Rev Lett 1974 Vol 33 P 1478
- 9 Hayes W, Rushworth A J, Ryan J F et al // J Phys C Solid State Phys 1977 Vol 10 P L111
- 10 Huberman B A, Sen P N // Phys Rev Lett 1974 Vol 33 P 1379
- 11 Sen P N, Huberman B A // Phys Rev Lett 1975 Vol 34 P 1059
- 12 Kvist A, Tarneberg R // Z Naturforsch 1970 Bd 25a S 257
- 13 Gebhardt K F, Soper P D, Merska J et al // J Chem Phys 1980 Vol 72 P 272
- 14 Jost W, Funke K, Jost A // Z Naturforsch 1970 Bd 25a S 983
- 15 Funke K, Jost A // Ber Bunsenges Physik Chem 1971 Bd 75 S 436
- 16 Eckold G, Funke K // Z Naturforsch 1973 Bd 28a S 1042
- 17 Bruesch P, Bührer W, Perkins R S // J Phys C Solid State Phys 1977 Vol 10 P 4023
- 18 Брандт А А Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах М, 1963
- 19 Орлюкас А С, Кеженис А П, Микученис В Ф, Вайткус Р А // Электрохимия 1987 Т 23, № 1 С 98
- 20 Funke K // Progress in Solid State Chem 1976 Vol 11 P 345
- 21 Волков А А, Гончаров Ю Г, Козлов Г В, Лебедев С П // Субмиллиметровая диэлектрическая спектроскопия твердого тела / Ред Г В Козлов М, 1990 С 3
- 22 Волков А А, Горюнов Б П, Козлов Г В // Там же С 112
- 23 Funke K, Hackenberg R // Ber Bunsenges Physik Chem 1972 Bd 76 S 885

- 24 Funke K // Phys Lett A 1975 Vol 53a, N3 P 215
 25 Armstrong R D, Taylor K // J Electroanal Chem 1975 Vol 66 P 258
 26 Burns G, Dacol F H, Shafer M W // Phys Lett. A 1976 Vol 58 P 229
 27 Fontana A, Mariotto G, Fontana M P // Phys Rev B 1980 Vol 21 P 1102
 28 Harley R T, Hayes W, Rushworth A J, Ryan J F // J Phys C Solid State Phys 1975 Vol 8 P L530
 29 Brúesch P, Pietronero L, Strassler S, Zeller H R // Electrochim Acta. 1977 Vol 22 P 717

§ 15. Рассеяние рентгеновского и нейтронного излучений

15.1. Рассеяние излучения атомами и кристаллами

Важную информацию о микроскопическом поведении как жесткой, так и мобильной подсистем кристаллов СИП дают результаты рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов [1, 2]. Такое рассеяние происходит в результате взаимодействия падающей электромагнитной волны с электронами или нейтронов с ядрами атомов вещества. При рассеянии излучения объектом возникает как упругое рассеяние, происходящее без потери энергии и изменения длины волны, так и неупругое и квазиупругое рассеяние.

Кристаллическая структура определяется из анализа спектров упругого рассеяния, при этом длина волны падающего излучения должна быть сравнима или меньше постоянной решетки кристалла. Волнам с длиной в 1 \AA отвечают фотоны с энергией около 10 кэВ и нейтроны с энергией около $0,08 \text{ эВ}$ (т.е. тепловые). В результате дифракции падающей волны на упорядоченной структуре получают резкие брегговские пики. При незначительном изменении (10^{-3} – 10^{-7} эВ) падающего излучения неупругое рассеяние называется квазиупругим. Оно определяется лишь уширением пика упругого рассеяния, как показано на рис. III 15.1 для случая рассеяния нейтронов.

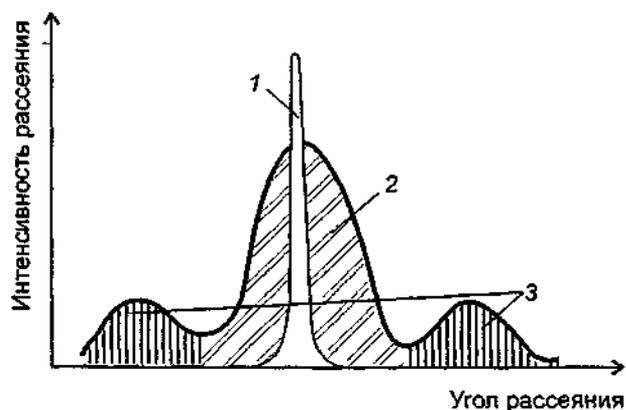


Рис III 15.1 Схематический вид спектра рассеяния
 1 — пик упругого рассеяния, 2 — пик квазиупругого рассеяния, 3 — пик неупругого рассеяния

Для характеристики рассеяния излучения конденсированным веществом рассеивающая способность атома описывается амплитудой рассеяния. Она может быть действительной и мнимой, положительной и отрицательной, может как зависеть, так и не зависеть от угла рассеяния. Если амплитуда рассеяния зависит от угла, ее удобно представить как отношение рассеивающей способности атома в некотором произвольном направлении, определяемым углом Θ к рассеянию в прямом направлении при $\Theta = 0$. Такую нормированную амплитуду рассеяния (или ее квадрат) называют форм-фактором.

Поскольку рентгеновские лучи взаимодействуют с электронной оболочкой атома, то рассеивающая способность атома связана с числом электронов. Поэтому в результате внутриатомной интерференции рентгеновского излучения амплитуда рассеяния получается зависящей от угла рассеяния Θ .

Нейтрон электрически нейтрален и взаимодействует с ядром за счет ядерных сил, очень быстро спадающих с расстоянием. Следовательно, рассеяние нейтронов существенным образом отличается от рассеяния рентгеновских лучей.

Для количественного описания процессов рассеяния и поглощения используют эффективное сечение соответствующих взаимодействий, пропорциональное вероятности рассматриваемого процесса. Эффективное сечение σ_d зависит от энергии падающего излучения и угла рассеяния.

Процессы рассеяния падающей волны системой многих взаимодействующих частиц непосредственно связаны с поведением пространственно-временной парной корреляционной функции $G(\mathbf{r}, t)$. (Парная корреляционная функция показывает вероятность нахождения частицы в точке \mathbf{r} в момент времени t , если в момент $t = 0$ частица была в начале координат $\mathbf{r} = 0$.) Дифференциальное сечение рассеяния σ_d в пределах телесного угла $d\Omega$ и интервале энергий рассеянных частиц $d\varepsilon = \hbar d\omega$ может быть записано в виде

$$\frac{d^2\sigma_d}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{a^2}{\hbar} \frac{k}{k_0} S(\mathbf{k}, \omega), \quad (1)$$

где $S(\mathbf{k}, \omega)$ — функция некогерентного рассеяния, т.е. преобразование Фурье корреляционной функции $G(\mathbf{r}, t)$ (динамический структурный фактор); $\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, где \mathbf{k}_0 , \mathbf{k} — волновые векторы падающего и рассеянного излучения; a — длина рассеяния, характеризующая рассеивающие свойства отдельного центра.

Для рентгеновских лучей рассеяние увеличивается при возрастании атомного номера. Для нейтронов $d\sigma_d/d\Omega$ зависит от глубины и типа потенциала ядра и, следовательно, различно для разных изотопов, но не чувствительно к массе ядра. Таким образом, для ТЭЛ с тяжелыми атомами предпочтительнее применение рентгеновской дифракции, поскольку атомы с большим числом электронов обладают большей рассеивающей способностью.

В общем случае интенсивность суммарной рассеянной волны можно представить в виде двух слагаемых, первое из которых пропорционально числу рассеивающих центров N и определяет когерентную составляющую, а второе — N^2 и определяет некогерентную составляющую. (Когерентным называют такое рассеяние, при котором разность фаз между излучением, рассеянным на различных центрах, остается постоянной, что приводит к интерференции рассеянных волн.) Когерентное рассеяние обусловлено средним периодическим потенциалом, т.е. содержит информацию о средней (статической) структуре кристалла.

Вместе с тем различные центры могут рассеивать падающие волны независимо друг от друга, т.е. флуктуирующая (непериодическая) составляющая потенциала вызывает некогерентное рассеяние. Поэтому на дифракционном спектре наряду с брегговскими пиками будет существовать диффузный фон. Некогерентная часть определяется любым типом разупорядочения, а также зависит от индивидуального движения частицы (диффузии).

Кристаллическая структура разупорядоченных фаз суперионных кристаллов в последнее время интенсивно изучается с помощью рентгеновской и нейтронной дифракций [3, 4], квазиупругого рассеяния нейтронов [5], диффузного нейтронного и рентгеновского рассеяний [6]. Расположение подвижных ионов в каркасной (ажурной) структуре не всегда досконально известно а priori, и их распределение можно найти из структурного анализа. Мобильные ионы могут быть “размазаны” либо вследствие сильных ангармонических тепловых колебаний, либо из-за позиционного разупорядочения. Иногда могут наблюдаться оба типа разупорядочения. Например, ионы серебра в α -AgI испытывают только сильные тепловые колебания, в то время как в β -Ag₂S присутствует [7] позиционное разупорядочение Ag⁺,

т.е. катионы серебра не локализованы в определенных положениях, а ведут себя подобно “решеточной жидкости”.

Во многих случаях информацию о подрешетке подвижных ионов можно получить из карт электронной плотности (Фурье-синтеза) после вычета вклада атомов жесткой подрешетки. Например, при локализации ионов Na^+ в голландитоподобном “туннельном” проводнике $\text{Na}_{0,82}(\text{Ti}_{1,2}\text{Mg}_{0,8})\text{O}_{3,22}\text{F}_{0,78}$ оказалось [8], что существуют две близко расположенные позиции для атомов Na, что явно проявляется на картах электронной плотности (рис. III.15.2). Эти расщепленные позиции, расстояние между которыми составляет 1,29 Å, разде-

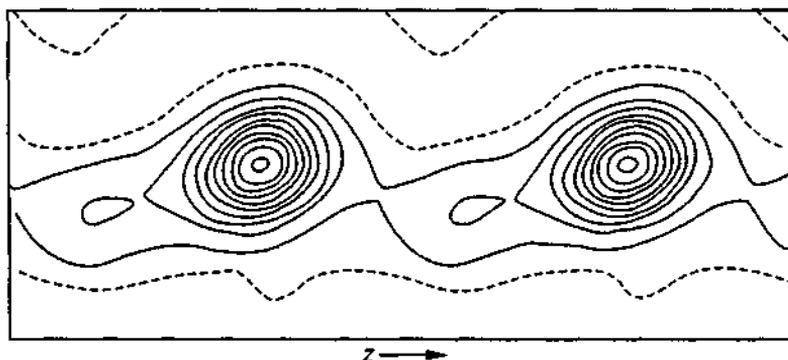


Рис III 15 2 Сечение разностного распределения электронной плотности плоскостью, проходящей через канал проводимости ионного проводника $\text{Na}_{0,82}(\text{Ti}_{1,2}\text{Mg}_{0,8})\text{O}_{3,22}\text{F}_{0,78}$ [8]

Из распределения удалены все атомы структуры, кроме атомов Na
Электронная плотность представлена в относительной шкале

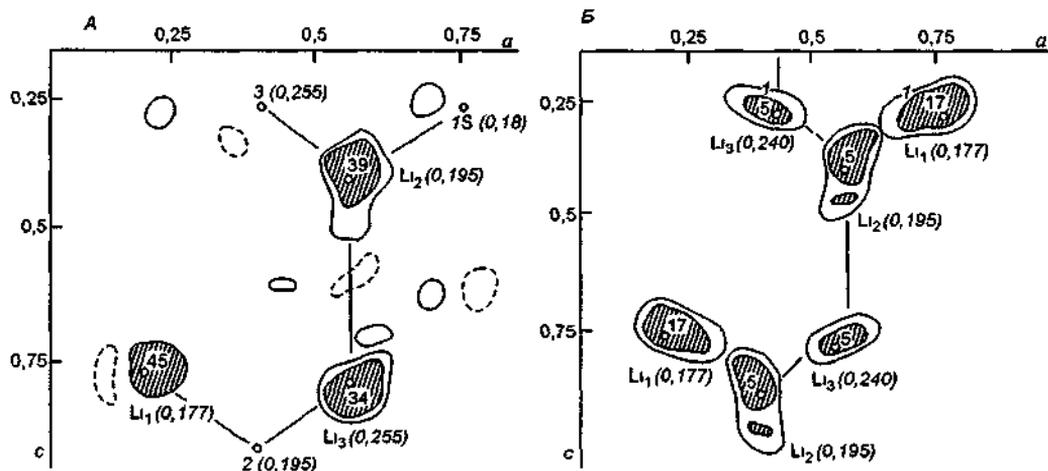


Рис III 15 3 Поясная проекция ядерной плотности $\Delta\rho(x, y, z)$ на плоскость xz в интервале y 0,17–0,23 для кристалла $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ [9]

Вычтены все атомы, кроме атомов Li. Экстремумы обозначены цифрами, числа в скобках — координата y . А — $T = 293$ К, моноклинная фаза, Б — $T = 573$ К, ромбическая суперионная фаза

лены небольшим активационным барьером приблизительно 0,4 эВ; заселенности позиций — 0,18 и 0,64 при комнатной температуре. При изучении рассеяния нейтронов проводится анализ разностных синтезов ядерной плотности (напомним, что рассеяние нейтронов происходит на ядрах), что в ряде случаев (например, для ионов Li) позволяет не только локализовать ионы, но и определить заселенность позиций. В качестве примера на рис. III.15.3 показаны карты синтеза ядерной плотности для обычного (рис. III.15.3, А) и суперионного (рис. III.15.3, Б) состояний ТЭЛ $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [9]. Сопоставление А и Б на рис. III.15.3 позволяет увидеть различие в размещении атомов лития по трем типам возможных позиций, а по интенсивности пиков судить о заселенности доступных мест. В ромбической суперионной γ -фазе наблюдается снижение экстремумов остаточной плотности примерно в 3 раза [9], что свидетельствует об изменении распределения ионов Li. Сильная анизотропия уширения экстремумов плотности на всех атомах лития указывает на возможную анизотропию ионного переноса в этих кристаллах (более подробный анализ дан в гл. 4, §3).

Кристаллическая структура CuCl была уточнена [10] в результате анализа (методом Ритвелда) порошковых дифракционных данных, полученных на времяпролетном нейтронном дифрактометре. Диффузное рассеяние нейтронов позволило [11] корректно определить парные корреляционные функции и описать $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ -взаимодействия в суперионной фазе AgI.

Укажем, что в последние годы наряду с традиционными рентгеновским и нейтронным излучениями в физике конденсированных сред все чаще используют синхротронное излучение [12,13]. Синхротронное излучение (СИ) — это электромагнитное излучение ультрарелятивистских электронов (позитронов), движущихся по криволинейным (циклическим) траекториям. СИ ультрарелятивистского электрона сосредоточено в плоскости орбиты электрона и является остронаправленным, т.е. излучение приходит в точку наблюдения в виде короткого импульса:

$$\Delta t = 1/\omega_0 \gamma,$$

где $\omega_0 = c/2\pi R$ — частота обращения электрона по орбите, γ — релятивистский фактор. Эффект Доплера приводит к тому, что максимум мощности излучения не приходится на частоту обращения ω_0 , а смещен в область более высоких частот.

Основными областями спектра, в которых наиболее эффективно применяется СИ, являются вакуумная ультрафиолетовая, мягкая рентгеновская и рентгеновская.

Высокая интенсивность источников СИ позволяет проводить спектроскопические исследования твердых тел с экстремально высоким спектральным разрешением при более коротких экспозициях, а применение поляризационных свойств СИ — изучать пространственную анизотропию объектов.

15.2. Нейтронная спектроскопия

Для изучения колебательного характера движения атомов (ионов) в конденсированном веществе используют данные нейтронной спектроскопии, т.е. результаты неупругого рассеяния нейтронов [14]. Действительно, дебройлевская длина волны тепловых нейтронов сравнима с межатомными расстояниями в кристалле. В то же время (в отличие от рентгеновских лучей той же длины волны) энергия таких нейтронов сопоставима с энергией фононов кристалла. Поэтому, измеряя энергетический спектр рассеянных нейтронов, можно получить важную информацию о колебательном спектре твердого тела и изучать динамические характеристики вещества. (Поскольку рентгеновские лучи обладают очень большой

энергией, до сих пор неупругие исследования твердых тел с высоким разрешением ограничиваются использованием лишь нейтронного излучения.)

Неупругое когерентное рассеяние нейтронов позволяет установить коллективное поведение атомов, например, определить характеристики фононов. Неупругое некогерентное рассеяние дает возможность рассмотреть особенности функции плотности фононных состояний.

Колебательные движения атомов всего кристалла в целом могут быть представлены в виде набора фононов, т.е. квазичастиц, характеризующихся энергией $\hbar\omega$ и импульсом $p = \hbar q$, где q — волновой вектор фонона и ω — частота нормального колебания, к которому относится фонон. Функциональная зависимость $\omega(q)$ называется законом дисперсии. Дисперсионное соотношение представляется кривыми (ветвями) двух типов: акустическими, стремящимися к нулю при $q \rightarrow 0$, и оптическими. Первые соответствуют смещению атомов в элементарной ячейке как целого по отношению к другим ячейкам кристалла, вторые связаны со смещением атомов друг относительно друга. Спроецировав все ветви на ось частот, получим кривую, описывающую распределение числа колебаний по частоте, т.е. кривую плотности состояний, которая называется фононным спектром.

Наиболее хорошо изучены случаи взаимодействия нейтрона с кристаллом с рождением (или поглощением) одного фонона — однофононное приближение. Будем считать, что рассеяние происходит на ядрах, локализованных в узлах решетки, а зависимость смещения ядер от времени обусловлена колебаниями решетки. Корреляционная функция (для однофононного рассеяния) строится с учетом законов сохранения энергии и импульса

$$\hbar(k-k_0)/2m = \hbar\omega_j(q), \quad k-k_0 = 2\pi b + q, \quad (2)$$

где m — масса нейтрона; b — вектор обратной решетки; $\omega_j(q)$ — частота j -й ветви нормального колебания, к которому относится фонон. Измеряя энергию и импульс рассеянных нейтронов и зная направления вектора обратной решетки, можно определить из соотношений (2) частоту и импульс фонона (конечно, при этом предполагается, что характеристики падающих нейтронов известны). Иными словами, измеряя сечение однофононного рассеяния нейтронов, можно установить законы дисперсии $\omega = \omega_j(q)$, характеризующие фононный спектр кристалла. Кроме этого, возможно получить информацию о степени разупорядочения и силовых атомных постоянных, колебательных модах ионов проводимости, диффузионных характеристиках материалов.

Подобные измерения проводятся наиболее часто на так называемых трехкристалльных нейтронных спектрометрах, принципиальная схема которых показана на рис. III.15.4. Монохроматический пучок нейтронов с заданными энергией и импульсом выделяется из общего пучка с помощью монохроматора, проходит через анализируемый кристалл и затем попадает в анализатор. Посредством анализатора определяются энергия и импульс нейтронов, рассеянных образцом.

Нейтронная спектроскопия позволяет получать информацию, дополнительную к методам инфракрасного поглощения света и комбинационного рассеяния света. В оптических методах возможность наблюдения того или иного колебания обуславливается его симметрией, т.е. имеются четкие правила отбора наблюдаемых колебательных мод. В методе рассеяния нейтронов подобные правила отсутствуют. Интенсивность спектральных линий в оптических спектрах довольно трудно поддается количественной интерпретации, в то время как интенсивность пиков в нейтронных спектрах прямо пропорциональна среднеквадратичным атомным смещениям. Соответственно интерпретация нейтронных спектров зачастую более однозначна, чем оптических спектров.

Фононные спектры были получены экспериментально для ряда ТЭЛ: AgI [15,16], Ag_3SI и Ag_3SBr [17], $RbAg_4I_3$ [18], BaF_2 [19–21], $SrCl_2$ [19–21], PbF_2 [22, 23], Li_2SO_4 [23], $LiAlSO_4$ [24], $\beta-Al_2O_3$ [25, 26]. Особое внимание уделялось исследованию изменения спектров при переходах суперионных кристаллов в разупорядоченную фазу. При изучении дисперсионных кривых для иодистого серебра при разных температурах найдено [15, 16], что при структурном фазовом β - α -переходе исчезает одна оптическая мода с малой (приблизительно 2 мэВ) энергией. Согласно [15], этот факт указывает на то, что перестройка жесткой ани-

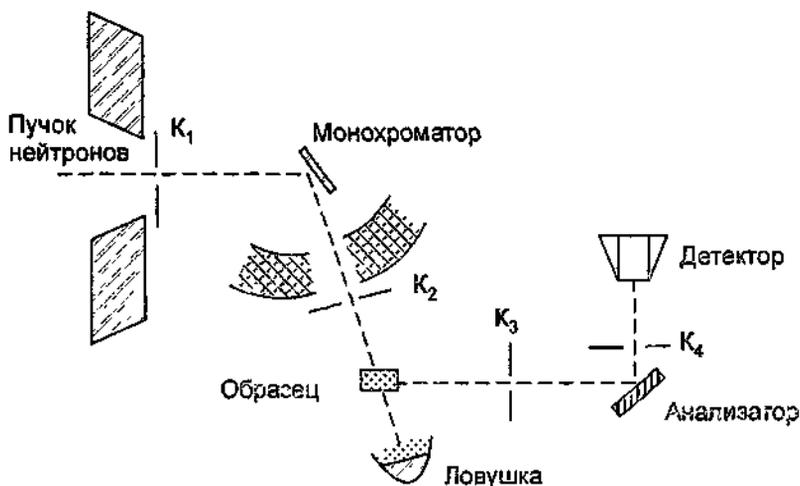


Рис. III 15.4 Схема трехосного нейтронного спектрометра
K₁–K₄ — коллиматоры

онной подрешетки иода при переходе в суперионное состояние требует относительно небольшой затраты энергии. Аналогичные результаты получены и для СИП Ag₃SI и Ag₃SbI [17].

С помощью рассеяния нейтронов изучалось также поведение ионов в разупорядке теплых фазах суперионных кристаллов. Издается, что квазиупругое неэтерогенное рассеяние нейтронов позволяет исследовать процессы трансляционной и вращательной диффузии атомов или молекул в конденсированном состоянии. В случае трансляционной диффузии некогерентный закон рассеяния будет

$$S(\kappa, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega(\kappa)}{[\Delta\omega(\kappa)]^2 + \omega^2}, \quad (3)$$

где $\Delta\omega$ — полуширина функции Лоренца на полувысоте. Конкретный вид $\Delta\omega(\kappa)$ зависит от выбранной модели, а величина $\tau = [\Delta\omega(\kappa)]^{-1}$ называется временем корреляции трансляционной диффузии. Таким образом, спектр рассеянных нейтронов имеет вид функции Лоренца.

Для случая однофоновых процессов функция рассеяния имеет вид [14]

$$S(\kappa, \omega) = \frac{\hbar}{2m\omega} e^{-2W(\kappa)} n(\omega) G(\omega), \quad (4)$$

где $e^{-2W(\kappa)}$ — фактор Дебая—Уоллера; $n(\omega)$ — Бозе-функция; $G(\omega)$ — функция плотности фоновых состояний. Таким образом, максимумы в функции рассеяния отвечают особенностям функции плотности фоновых состояний, а интенсивность этих максимумов пропорциональна квадратам смещений атомов на данной частоте.

Низкоэнергетические возбуждения, как было показано Сакума с соавторами [27–29], существуют и в медьпроводящих соединениях Cu_{1.5}S, Cu_{1.5}Se, CuI. При 25°C в CuI пик неупругого рассеяния наблюдается приблизительно при 3,4 мэВ, а затем пик уширяется по мере возрастания температуры. Диффузное рассеяние обусловлено главным образом разупорядо-

ченной Cu^+ -подрешеткой, и значительное увеличение полуширины пика при $T > 200^\circ\text{C}$ связано с ионной проводимостью. Действительно, ширина пика свидетельствует о степени агармоничности тепловых колебаний, и, когда тепловые колебания становятся значительными, катионы меди могут легко диффундировать поверх потенциальных барьеров.

Спектры неупругого рассеяния нейтронов в RbAg_4I_5 [18] обсуждаются в рамках модели, описывающей броуновское движение диффундирующих ионов Ag^+ в синусоидальном потенциальном поле.

В качестве примера остановимся на результатах изучения квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в α -фазе AgI [30–32]. Обработка экспериментальных данных проводилась в предположении, что рассеяние обусловлено лишь катионами серебра.^{*)} Микроскопическая модель, принятая в [30–32] для расчета корреляционной функции, состоит в следующем. Ионы участвуют в двух независимых видах движения: трансляционном и локальном. Трансляционное движение иона описывается с помощью перескокового механизма: частица находится в фиксированном положении некоторое время τ_0 , а затем в течение времени τ_1 осуществляется перескок на расстояние l_0 . Локальное движение иона рассматривается как хаотическое “броуновское” движение частицы в некоторых ограниченных областях локализации (“пустотах”) кристалла, обусловленных структурной подрешеткой иода.

Наилучшее согласие расчитанных и экспериментальных кривых получается при следующих значениях параметров: $\tau_0 = 7,5 \cdot 10^{-12}$ с, $\tau_1 = 16,5 \cdot 10^{-12}$ с, $l_0 = 5$ Å. Коэффициент диффузии катионов серебра D можно найти из соотношения $D = l_0^2 / 6(\tau_0 + \tau_1)$. Подставляя сюда найденные значения параметров, получим $D = 1,75 \cdot 10^{-5}$ см²/с, что находится в хорошем согласии с экспериментальной величиной $D_{\text{эксп}} = 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с.^{**)}

Детальные исследования спектров квазиупругого рассеяния нейтронов, проведенные на монокристаллах α - AgI [33], указывают на ярко выраженную анизотропию движения ионов Ag^+ .

15.3. EXAFS-спектроскопия

В середине 70-х годов был разработан принципиально новый метод структурного анализа, основанный на обработке протяженной тонкой структуры, наблюдаемой в рентгеновских спектрах поглощения твердых тел. Сокращенное название английского словосочетания — Extended X-ray Absorption Fine Structure — дало название методу — EXAFS-спектроскопия [34, 35].

Наиболее распространенным методом получения рентгеновских спектров поглощения является измерение интенсивности I рентгеновского пучка, прошедшего через образец, ориентированный перпендикулярно падающему пучку:

$$I = I_0 e^{-\mu_r a}, \quad (5)$$

где I_0 — начальная интенсивность пучка; μ_r — коэффициент поглощения рентгеновского излучения; a — толщина образца.

Зависимость коэффициента поглощения μ_r от частоты излучения называется спектром поглощения.

Поглощение рентгеновских лучей в основном обусловлено процессами фотонизации остовных электронных оболочек атомов. Энергия фотоэлектрона подчиняется эйнштейновскому закону фотоэффекта:

^{*)} Сечение рассеяния иода мало по сравнению с сечением рассеяния серебра

^{**)} По данным [7] перескоки катионов осуществляются на среднее расстояние $l = 1,79$ Å, что находится в противоречии с приведенными выше результатами, этот вопрос анализируется в [6]

$$\varepsilon = \hbar\omega - \varepsilon_i, \quad (6)$$

где ε_i — энергия ионизации атомной оболочки с номером i .

По мере увеличения частоты рентгеновского излучения становятся возможными процессы ионизации все более глубоких атомных оболочек, так что для любого номера атомной оболочки на шкале частоты есть точка $\omega_c = \varepsilon_i/\hbar$, начиная с которой становится возможным процесс фотоионизации рассматриваемой оболочки. Эта точка называется порогом ионизации. При $\omega > \omega_c$ коэффициент поглощения резко возрастает.

В интервале энергий фотонов от 20 до 40 эВ над порогом ионизации коэффициент поглощения испытывает нерегулярные дополнительные изменения, как это показано на рис. III.15.5. Такие “непериодические колебания” называются тонкой околупороговой структурой спектров рентгенов-

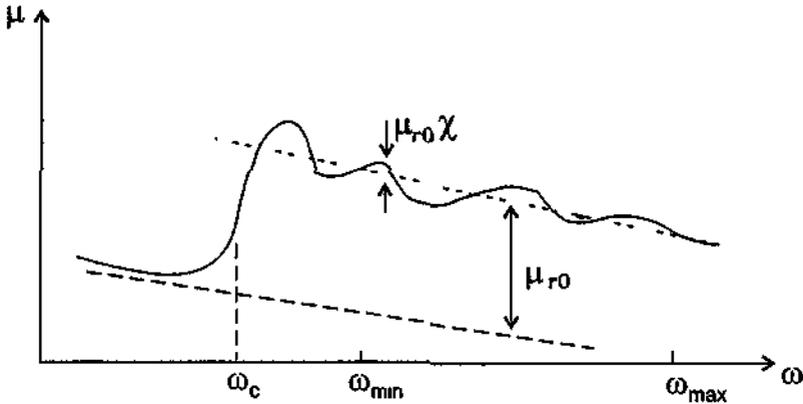


Рис. III.15.5 Зависимость коэффициента поглощения от частоты излучения вблизи порога ионизации

Сплошная линия соответствует полному коэффициенту поглощения, штриховая — вкладу в коэффициент поглощения от оболочек с меньшими, чем у рассматриваемой, энергиями ионизации, штрихпунктирная — коэффициенту поглощения в пренебрежении влияния атомов, окружающих ионизируемый μ_0 — вклад в полный коэффициент поглощения от рассматриваемой атомной оболочки в случае свободного атома, $\mu_0\chi$ — осциллирующая составляющая вклада, обусловленная влиянием атомов окружения, ω_c — порог ионизации, ω_{\min} , ω_{\max} — границы частотного интервала, в котором наблюдаются EXAFS-осцилляции

ского поглощения. При удалении от порога поведение $\mu(\omega)$ становится монотонным. Медленные осцилляции μ , с небольшой амплитудой, имеющие место в широкой области изменения энергий фотонов на достаточном удалении от порога ионизации, называются EXAFS-спектром. Околупороговая и протяженная тонкие структуры, наблюдаемые над порогом ионизации оболочки, обусловлены вкладом в полный коэффициент поглощения процессов ионизации только этой оболочки. Возможность разделения тонких структур, возникающих над порогами ионизации различных глубоких остовных оболочек, связана с тем, что интервал энергий, где наблюдается эта структура, обычно заметно меньше расстояния между различными порогами ионизации глубоких оболочек, в качестве которых чаще всего используется $1s$ -оболочка для более легких металлов и $2p$ -оболочка для более тяжелых.

Для описания формирования тонкой структуры вводится характеристика элементарного акта фотоионизации отдельного атома — вероятность фотоионизации в единицу времени под влиянием монохроматического рентгеновского излучения с единичной плотностью потока фотонов. Эта вероятность называется сечением фотоионизации.

Для EXAFS-спектра над порогом ионизации $1s$ -оболочки сечение фотоионизации описывается следующим выражением.

$$\sigma_{1s} = \sigma_{1s}^{at} [1 + \chi], \quad (7)$$

где σ_{1s}^{at} — сечение фотоионизации $1s$ -оболочки свободного атома, являющееся монотонной функцией ω ; безразмерная функция $\chi(k)$ содержит всю информацию об осцилляциях сечения фотоионизации атомов в веществе и называется нормализованной EXAFS-функцией:

$$\chi(k) = - \sum_n \frac{|f_n| N_n}{k R_n^2} e^{-\frac{2R_n}{l}} F_{DW} \sin(2kR_n + \psi_n). \quad (8)$$

Здесь n — номер координационной сферы, атомы которой находятся на одинаковом расстоянии R_n от ионизируемого центра, N_n — число атомов в сфере n (координационное число), $|f_n|$ — модуль амплитуды обратного рассеяния электронной волны атомами координационной сферы, l — длина свободного пробега электрона в среде, множитель $e^{-\frac{2R_n}{l}}$ учитывает уменьшение амплитуды отраженной электронной волны за счет процессов неупругого рассеяния фотоэлектронов в среде, F_{DW} — множитель, характеризующий уменьшение амплитуды χ за счет тепловых смещений соседних атомов, ψ_n — сдвиг фаз, k — волновое число фотоэлектронной волны.

Для выделения из полной функции $\chi(k)$ (см. выражение (8)) вкладов от отдельных координационных сфер используют Фурье-преобразование и по положению максимумов модуля Фурье-образа определяют радиусы координационных сфер.

Таким образом, из соотношений (7) и (8) могут быть получены структурные параметры ближнего окружения атомов заданного типа. Следует особо подчеркнуть возможность нахождения структурных характеристик и для разупорядоченных систем.

В качестве иллюстрации возможностей метода EXAFS-спектроскопии рассмотрим исследование титанного серебропроводящего ТЭЛ — иодистого серебра [36–38]. В экспериментах рассматривалась тонкая структура вблизи k -края поглощения атома серебра. Из измеренного поглощения выделялся EXAFS-спектр (как функция импульса электронов в конечном состоянии), с которым проводилось Фурье-преобразование в реальное пространство. На рис. III.15.6 показаны модули Фурье-преобразования $\Phi(r)$ EXAFS-функции для 77 и 471 К.

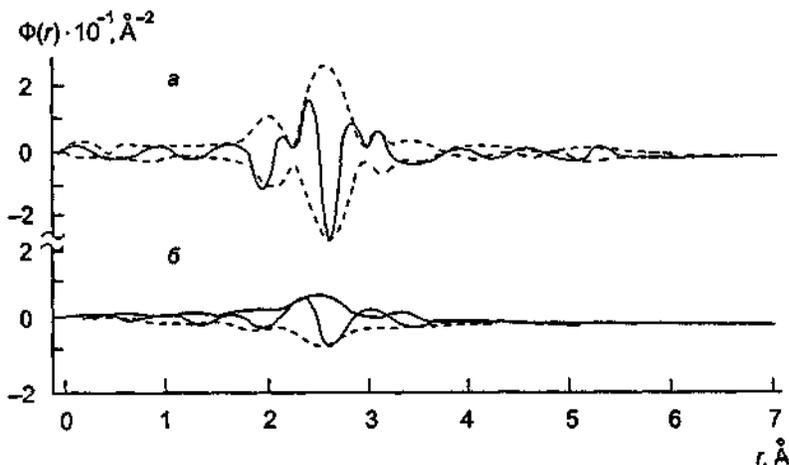


Рис. III.15.6. Действительная часть (сплошная линия) и величина Фурье-преобразования $\Phi(r)$ от EXAFS-поглощения на K -оболочке серебра (пунктирная линия) в AgI в β - (а) и α -фазах (б) (по данным [36]).

а — $T = 77$ К; б — $T = 471$ К.

Из него видно, что в низкотемпературной гексагональной фазе наблюдаются сильный максимум около $2,82 \text{ \AA}$ и более слабые пики с обеих сторон. Главный максимум связан с четырьмя ближайшими соседями атома серебра (в гексагональной фазе вюрцита каждый атом серебра имеет четыре ближайших соседних атома иода на расстоянии $2,8 \text{ \AA}$ и 12 вторых соседних атомов серебра на расстоянии $4,59 \text{ \AA}$). Главный максимум обладает протяженной тонкой структурой в диапазоне от $1,6$ до $3,8 \text{ \AA}$ и располагается при $2,56 \text{ \AA}$, т.е. находится на $0,26 \text{ \AA}$ ниже действительного максимума в парной корреляционной функции Ag—I. Такое смещение вызвано k -зависимостью сдвига фаз ψ_n (см. уравнение (8)). Осциллирующая структура максимума связана с особенностями процессов рассеяния от тяжелого атома иода.

Пики ниже $1,5 \text{ \AA}$ являются “ложными” и связаны с процессом обработки данных (обрыв данных при Фурье-преобразовании). Пики выше $3,8 \text{ \AA}$ обусловлены более далекими соседями. Например, небольшой максимум от 12 вторых соседей серебра находится при $4,41 \text{ \AA}$, т.е. на $0,18 \text{ \AA}$ ниже действительного расстояния Ag—Ag, что также обусловлено фазовым сдвигом. В реальном пространстве вторые пики хорошо отделяются от пика ближайших соседей, и это главное преимущество использования реального пространства, поскольку в k -пространстве различные максимумы смешиваются друг с другом.

В суперионной α -фазе (при 471 K) наблюдаются значительные изменения EXAFS-спектра: основной пик слегка сдвигается в сторону меньших r и становится асимметричным, амплитуда его уменьшается. Поскольку сдвиги малы, ионы серебра должны сохранять свои тетраэдрические позиции (которые они занимали в тетрагональной фазе) и в высокотемпературной кубической α -фазе. Экспериментальные данные указывают, что в октаэдрических позициях нет заметного количества ионов серебра.

Анализ возможных моделей расположения и заселенности различных позиций катионов серебра показывает, что Ag—I-корреляции имеют максимум вблизи $r_0 = 2,83 \text{ \AA}$, что соответствует расположению серебра в тетраэдрических узлах. Значение r_0 существенно отличается от расстояний между узлами с тригональной и октаэдрической симметрией.

Метод EXAFS также успешно применялся для изучения и других СИП.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография Т 2 Структура кристаллов М, 1979
- 2 Нозик Ю.З., Озеров П.П., Хенниг К. Структурная нейтронография М, 1979
- 3 Schulz H // Studies in inorganic chemistry / Eds R Metselaar, HJM Heijltgers, J Schoonman Amsterdam, 1982 Vol 3 P 117
- 4 Schulz H // Ann Rev Mat Sci 1982 Vol 12 P 351
- 5 Белушкин А.В. // Кристаллография 1997 Т 42, № 3 С 549
- 6 Шатино С.М., Рейдингер Ф. // Физика суперионных проводников / Пер с англ, Под ред М.Б. Саламона Рига, 1982 С 68
- 7 Cava R.J., Reindinger F., Wuensch B.J. // Solid State Commun 1977 Vol 24 P 411
- 8 Голубев А.М., Молчанов В.Н., Антипин М.Ю., Симонов В.И. // Кристаллография 1981 Т 26, № 5 С 1254
- 9 Максимов Б.А., Мурадян Л.А., Быданов Н.Н. и др // Кристаллография 1991 Т 36, № 6 С 1431
- 10 Hull S., Keen D.A. // J Phys Cond Matter 1996 Vol 8, N 34 P 6191
- 11 Tsuchiya Y. // J Phys C Solid State Phys 1987 Vol 20, N 31 P 5001
- 12 Тернов И.М., Михайлов В.В. Синхротронное излучение. Теория и эксперимент М, 1986
- 13 Ковальчук М.В., Желудева С.И., Носик В.Л. // Природа 1997 № 2 С 54
- 14 Изюмов Ю.А., Черноплеков Н.А. Нейтронная спектроскопия М, 1983
- 15 Bührer W., Bruesch P. // Solid State Commun 1975 Vol 16 P 155
- 16 Bührer W., Nichlow R.M., Bruesch P. // Phys Rev B 1978 Vol 17, N 8 P 3362
- 17 Hoshino S., Sakuma T., Fujishita H., Takashige M. // III Meeting on solid electrolytes Tokyo, 1980 P 64

- 18 Shapiro S M, Salamon M B // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 237
- 19 Hayes W, Stoneham A M // Crystals with fluorite structure / Ed W Hayes London, 1974 P 430
- 20 Thomas M W // Chem Phys Lett 1976 Vol 40 P 111
- 21 Dickens M H, Hayes W, Hutchings M T, Lechner R E // Phys Lett A. 1980 Vol 80 P 337
- 22 Dickens M W, Hayes W, Hutchings M T, Kleppmann W G // J Phys C 1979 Vol 12 P 17
- 23 Nilsson L, Thomas J O, Toftfield B C // J Phys C 1980 Vol 13 P 6441
- 24 Press W, Reuter B, Schulz H, Bohm H // Phys Rev B 1950 Vol 21 P 1250
- 25 McWhan D B, Shapiro S M, Remeika J P, Shirane G // J Phys C 1975 Vol 8 P L487
- 26 Bruesch P, Buhner W, Smeets H J M // Phys Rev B 1980 Vol 22 P 970
- 27 Sakuma T // J Phys C 1978 Vol 11 P L747
- 28 Sakuma T, Shibata K H, Hoshino S // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 337
- 29 Sakuma T, Shibata K H, Hoshino S // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56, pt II P 1278
- 30 Funke K, Kalus J, Lechner R E // Solid State Commun 1974 Vol 14 P 1021
- 31 Fuess H, Funke K, Kalus J // Phys Stat Sol (a) 1975 Vol 32 P 101
- 32 Eckold G, Funke K, Kalus J, Lechner R E // J Phys Chem Solids 1976 Vol 37 P 1097
- 33 Funke K, Hoch A, Lechner R E // J Physique 1980 T 41 P C 6
- 34 Боровский И Б, Ведринский П В, Крайцман В Л, Савченко В П // Успехи физ наук 1986 Т 149, № 2 С 275
- 35 Бойс Дж Б, Хейес Т М // Физика суперионных проводников / Пер с англ, Под ред М Б Саламона Рига, 1982 С 20
- 36 Boyce J B, Hayes T M, Stutus W, Mikkelsen J C, Jr // Phys Rev Lett 1977 Vol 38 P 1362
- 37 Hayes T M, Boyce J B, Beeby J L // J Phys C 1978 Vol 11 P 2931
- 38 Boyce J B, Hayes T M, Mikkelsen J C, Jr // Phys Rev B 1981 Vol 23, N 6 P 2876

§ 16. Ядерный магнитный резонанс в суперионных проводниках

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) широко применяется при изучении структурных особенностей, фазовых переходов и транспортных свойств, давая необходимую информацию о внутреннем движении молекул и атомов в различных классах твердофазных материалов, включая СИП [1–12]. Наиболее распространенными магнитными ядрами, входящими в состав ТЭЛ, на которых возможно наблюдение ЯМР, являются: ^1H , ^2D , ^7Li , ^9Be , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{31}P , ^{51}V , ^{63}Cu , ^{87}Rb , ^{121}Sb , ^{127}I , ^{133}Cs , ^{205}Tl , ^{209}Bi . В настоящее время развитие специальной аппаратуры и новейших методик ЯМР дает возможность расширить исследования ТЭЛ на ядрах изотопов с малым естественным содержанием: ^{13}C , ^{17}O , ^{77}Se , ^{109}Ag , ^{113}Cd , ^{207}Pb . ЯМР, как и в случае ЯГР, может наблюдаться на ядрах как ионов, принимающих участие в транспортных процессах, так и противоионов жесткой (неподвижной) подрешетки СИП. Для непрерывных методов ЯМР характеристические частоты, определяющие диффузионное движение, лежат в диапазоне 10^3 – 10^5 Гц, а релаксационная ЯМР-спектроскопия дает возможность перекрыть еще больший диапазон частот от 10^1 до 10^{11} Гц (рис. III.16.1). На этом же рисунке для сравнения приведены возможности других экспериментальных методов изучения транспортных свойств.

Сушность метода ЯМР заключается в резонансном поглощении энергии электромагнитного поля H_1 системой ядерных спинов, помещенных в постоянное магнитное поле H_0 . Резонансная частота ЯМР определяется соотношением Лармора: $\omega_0 = \gamma(H_0 + H_{\text{лок}})$, где γ — гиромагнитное отношение ядра; $H_{\text{лок}}$ — локальные магнитные поля, наводимые на резонирующих ядрах окружающими электронами и ядрами. В многоспиновой системе наличие локальных полей приводит к уширению резонансных линий, появлению мультиплетности в спектрах и сдвигу резонансных частот.

Информация о строении вещества может быть получена из анализа вида и формы спектральной линии $G(\omega)$, которые зависят от распределения локальных полей на резонирующих ядрах $G(H_{\text{лок}})$. В свою очередь $H_{\text{лок}}$ через электрические и магнитные электронно-ядерные взаимодействия, дипольные

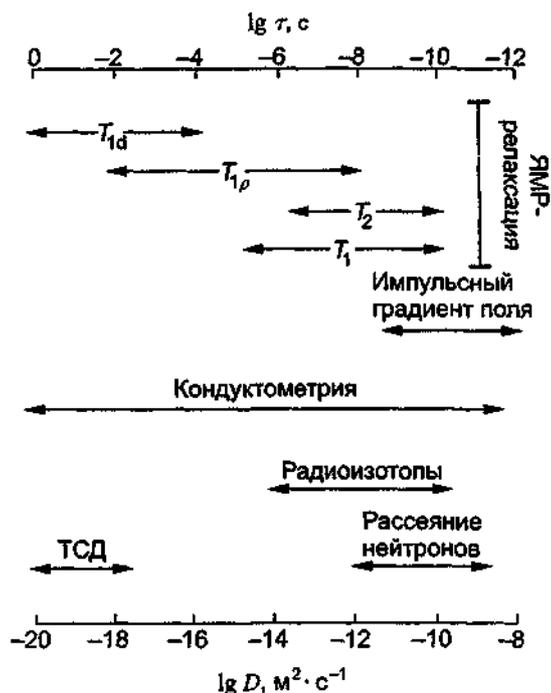


Рис III 16 1 Возможности различных экспериментальных методов для изучения транспортных процессов в ТЭЛ

взаимодействия ядерных магнитных моментов связаны с окружением резонирующих ядер в кристаллической решетке. В общем случае $G(\omega)$ можно представить соотношением

$$G(\omega) = \int g(\omega) f(\omega, \omega') N(\omega, \omega') d\omega', \quad (1)$$

где $g(\omega)$ — функция, описывающая распределение резонансных частот вследствие диполь-дипольного взаимодействия ядерных магнитных моментов; $f(\omega, \omega')$ — функция, характеризующая электронно-ядерные взаимодействия, а функция $N(\omega, \omega')$ — распределение резонансных частот вследствие аморфизации структуры

Возможность изучения атомной (молекулярной) подвижности методом ЯМР определяется диффузионным сужением резонансных линий из-за усреднения анизотропных взаимодействий магнитного момента ядра с окружением. Поэтому из анализа температурной зависимости ширины резонансной линии можно получить информацию о динамических характеристиках атомов в ТЭЛ.

Как известно, частоту движения атомов получаем следующим образом:

$$\omega_c = \omega_1 \exp(-E_a / kT), \quad (2)$$

поэтому при температурах, соответствующих $\omega \geq \omega_0$, линии в спектре ЯМР сужаются и из температурной зависимости $\Delta\omega_{1/2}(T)$ (где $\Delta\omega_{1/2}$ — ширина резонансной линии на полувысоте) можно оценить тип носителя и энергию активации перескока соответствующего атома, E_a . Так, например, авторы [13] исследовали температурную зависимость ширины линий $\Delta\omega_{1/2}$ ^{205}Tl и ^{19}F для соединения $\text{Tl}_x\text{Nb}_{2+x}\text{F}_{1-x}$ со структурой пироклора. Существенное изменение ширины линии ЯМР для подрешетки таллия (I) от 50 кГц при 200 К до 2–3 кГц при 500 К и практически неизменная величина ширины линии ^{19}F свидетельствуют, что в данном температурном диапазоне основными носителями заряда в этом соединении являются ионы Tl^+ .

Информацию о структуре и динамических параметрах подвижных атомов можно также получить из анализа моментов n -порядка функции формы линии [14]:

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n g(\omega) d\omega. \quad (3)$$

Наиболее часто используют второй момент ($n = 2$), так как он достаточно просто связан с расположением магнитных ядер в кристаллической решетке:

$$M_2 = k \sum_i \sum_j R_{ij}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2,$$

где θ — угол между внешним магнитным полем H_0 и межъядерным вектором; i, j — номера исследуемого и соседнего магнитного ядер; k — коэффициент пропорциональности, характеризующий систему ядер. Так, например, из температурной зависимости $M_2(T)$ можно определить различные типы движения атомов, реализуемые в твердом теле, — диффузию, реориентацию, колебания, а также оценить их динамические характеристики — ω_0, E_a .

Наиболее эффективны процессы атомного переноса исследуются с помощью релаксационной ЯМР-спектроскопии. Для изучения СИП анализируются температурные зависимости времен релаксации ядерной намагниченности — спин-решеточной (T_1), спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной во вращающейся системе координат ($T_{1\rho}$) [1]. Времена релаксации, будучи интегральными характеристиками ядерной намагниченности, мало чувствительны к типу корреляционной функции $G(\tau) = (1/2\pi) \int J(\omega) \exp(-i\omega\tau) d\omega$ (где $J(\omega)$ — функция спектральной плотности движения атомов), и для большинства твердых тел их описание ведется на основе теории Бломбергена—Парселя—Паунда (БПП) [15]. Согласно этому подходу

$$G(\tau) = G(0) \exp(-\tau/\tau_c), \quad (4)$$

здесь $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ — время корреляции, характеризующее среднее время жизни частицы в данном состоянии; $\tau_c \sim \Delta\omega^{-1}$ — частота перескоков диффундирующих частиц. Учитывая уравнение (4), времена релаксации удастся выразить через времена корреляции τ_c :

$$1/T_1 = C \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (5)$$

$$1/T_2 = C \left[3\tau_c/2 + \frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (6)$$

$$1/T_{1\rho} = C \left[\frac{3}{2} \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (7)$$

где $\omega_0 = \gamma H_0$, $\omega_1 = \gamma H_1$ (H_1 — амплитуда радиочастотного магнитного поля); C — константа, связанная с модой диффузионного движения.

Если атомы в ТЭЛ участвуют в нескольких независимых движениях или происходит смена механизма ионного переноса при изменении температуры, то на температурных зависимостях T_1 и $T_{1\rho}$ будут наблюдаться несколько минимумов, соответствующих количеству мод движения. Следует отметить, что релаксационные исследования, позволяющие проводить непосредственно измерения времен корреляции τ_c , дают возможность оценить коэф-

коэффициенты диффузии $D_{\text{ЯМР}} = l^2/6\tau_c$, где l — длина диффузионного прыжка. Поскольку ЯМР-релаксационные процессы независимы от направления прыжка иона, то $D_{\text{ЯМР}}$ согласуется с коэффициентами самодиффузии [16].

В то же время, используя специальную технику магнитного резонанса в градиентном магнитном поле, коэффициенты диффузии могут быть определены прямо из эксперимента [17–22].

Сильные градиенты поля, необходимые для измерения малых коэффициентов диффузии, приводят к очень узким сигналам спинного эхо, которые чрезвычайно трудно наблюдать. Потому для исследования диффузии в твердых телах разработан метод импульсного градиента магнитного поля (рис. III.16.2). Преимущество данного метода заключается в том,

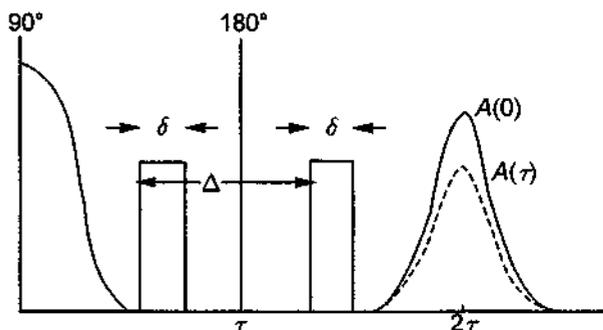


Рис. III.16.2. Последовательность импульсов для измерения коэффициентов диффузии методом импульсного градиента и огибающей сигналов ЯМР.

что время, в течение которого диффузия влияет на амплитуду спинного эхо, может варьироваться и определяться с высокой точностью. Для этого метода характерна следующая зависимость амплитуды спинного эхо:

$$\ln[A(\tau)/A(0)] = -\gamma^2 G^2 \delta^2 D(\Delta - \delta/3), \quad (8)$$

где $A(\tau)$ и $A(0)$ — амплитуды спинного эхо с приложенным импульсным градиентом поля и без градиента соответственно; δ — продолжительность импульса градиента магнитного поля; Δ — промежуток времени между градиентными импульсами; $G = \partial B/\partial Z$ — градиент магнитного поля. Метод импульсного градиента позволяет измерять значения D , которые на один-два порядка меньше, чем фиксируемые методом стационарного градиента.

Метод ЯМР широко применялся для структурных исследований СИП. Из анализа спектров ЯМР ядер с квадрупольными моментами можно определить локальную симметрию и координацию ионов, участвующих в процессе переноса [24–28]. В работе [29] установлена линейная зависимость между химическим сдвигом ЯМР ^{19}F и параметром x в флюоритоподобных твердых растворах $M_{1-x}M_xF_2$, позволяющая использовать значения химического сдвига для анализа состава гомовалентных твердых растворов с преимущественной фтор-ионной проводимостью. Структурные особенности гетеровалентных твердых растворов замещения $M_{1-x}L_nF_{2+x}$ (где M — щелочноземельный металл) исследовались на основе анализа спектров ^{19}F ЯМР, наблюдаемых при введении в диамагнитную матрицу MF_2 парамагнитного заместителя LaF_3 [30]. При анализе ориентационных зависимостей резонансных частот дополнительных линий была получена информация о локальной симметрии фтор-ионов и их взаимном расположении в кристаллической решетке с редкоземельными ионами.

Структурные аспекты кристаллогидратных ТЭЛ, включая цеолиты, успешно решаются [31] путем изучения ориентационных зависимостей дублетного расщепления спектров ЯМР, обусловленного диполь-дипольным взаимодействием. В этом случае можно получить необходимую информацию о расположении молекул воды в кристаллической решетке ТЭЛ.

Метод ЯМР оказывается также удобным при исследовании фазовых переходов, в частности в RbAg_4I_5 [32–34], $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)$ [35], $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2\text{O}$ [36], $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ [37], $\text{Rb}_2\text{NaN}_0\text{F}_6$ [38], CsLiMoO_4 [39], Ag_9GaSe_6 [40]. Для целого ряда ТЭЛ экспериментально рассмотрена температурная зависимость различных времен релаксации (T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$) в области как низких, так и относительно высоких температур. Наиболее интенсивно изучались методом ЯМР-релаксометрии фторидные ТЭЛ: PbF_2 [41,42], CsPbF_3 [43], $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 0,67$) [44], $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})\text{F}_2:\text{YF}_3$ [45], SrF_2 [46], $\text{M}''\text{ThF}_6$ ($\text{M}'' = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) [47], $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ [48], $\text{M}'\text{Sn}_2\text{F}_5$ ($\text{M}' = \text{NH}_4^+$, Rb, Cs) [49], TlSn_2F_5 [50]. Температурная зависимость T_1 и $T_{1\rho}$ исследовалась для ТЭЛ MSn_2F_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [51]. Было показано, что в CsSn_2F_5 имеет место один тип диффузионного движения фтор-ионов и соответственно наблюдается один минимум на зависимости $T_1^{-1} = f(T)$, в то время как в кристаллах KSn_2F_5 (изоструктурных цезиевому аналогу) при температурах выше температур фазового перехода в суперionicное состояние вступает в действие другой механизм ионного транспорта, что проявляется в наличии второго высокотемпературного минимума. В случае сложных ТЭЛ, где можно ожидать наличие подвижности различных ионов или функциональных групп, метод ЯМР является практически единственным, позволяющим разобраться в деталях ионного транспорта. Так, например, для СИП $\text{N}_2\text{H}_5\text{Sn}_3\text{F}_7$, полученного при исследовании псевдобинарной системы фторидов олова (II) и гидразина [52], в результате изучения температурной зависимости времен релаксации T_1 и $T_{1\rho}$ были установлены три типа движения ионов [53]: вращение протонов группы NH_3 в области $T < 180$ К; движение группы NH_2 , являющейся составной частью комплексного иона N_2H_5^+ при 180–250 К; трансляционное движение ионов фтора F^- в слоях Sn_3F_7 в температурном диапазоне 250–386 К. В последнем температурном диапазоне данное соединение становится хорошим F^- -ионным проводником ($\sigma_{360\text{K}} \approx 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$). Значения энергии активации, полученные по данным ЯМР и из измерения электрического импеданса, полностью совпадают ($E_a = 0,56$ эВ).

Изучение механизмов ионной диффузии по температурным зависимостям времен ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ ЯМР-релаксации проводилось также в литийпроводящих кристаллических, стеклообразных и полимерных ТЭЛ: Li_3N [54], $\text{Li}_5\text{B}_7\text{S}_{13}$ [55], $\text{Li}_{6+2x}[\text{B}_{10}\text{S}_{18}]_x\text{S}_x$ [56], $\text{LiX-Li}_2\text{O-TeO}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) [57], $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ [58–66], $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ [61], $\text{LiK}_{2x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ [62], $\text{Li}_2\text{O-LiCl-B}_2\text{O}_3$ [63], $(\text{PEO})(\text{LiClO}_4)_x$, $(\text{PEO})_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ [64], $(\text{PEO})\text{Li}^+$ —монтморилонит [65], $x\text{LiF} \cdot (1-x)\text{LiPO}_3$ [67].

Температурное поведение времен релаксации определялось также и для других ядер, входящих в состав ТЭЛ. Так, например, детальное изучение температурной зависимости $1/T_1$ для ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{35}\text{Cl}$, ${}^{79}\text{Br}$, ${}^{81}\text{Br}$ в AgX и NaX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) в диапазоне температур 77–700 К позволило авторам [68–70] рассчитать значения энергий активации образования и переноса дефектов в галидах серебра и натрия и на основе этого, в рамках подхода “gate model” [71], оценить эффективные радиусы подвижных катионов в исследуемых матрицах. Найденный экспериментально эффективный радиус иона Ag^+ (около 1 Å) существенно меньше табулированного полинговского радиуса (1,26 Å), в то время как эффективный радиус иона Na^+ (1,26 Å) больше ионного радиуса натрия по Полингу (0,96 Å). Это обстоятельство дало возможность объяснить лучшие электролитические свойства галидов серебра по сравнению со щелочногалогенными кристаллами. Работы по ЯМР в ТЭЛ на основе AgI также были предметом многочисленных исследований: RbAg_4I_5 [33], KAg_4I_5 [72], $(\text{AgI})_{0,75}(\text{TlI})_{0,25}$ [73],

Ag-Ag₂O-B₂O₃ [74,75], (AgI)_x(Ag₂S-GeS₂)_{1-x} [77]. Успешно рассматривались с помощью ЯМР-релаксометрии и протонные проводники [3-5,65,77-81].

В последнее время метод ЯМР используется для изучения динамической разупорядоченности в стеклообразных [82] и кристаллических [83-85] СИП. Авторами работ [84, 85] проведен анализ формы спектра ¹⁹F ЯМР монокристаллов LaF₃, позволивший впервые получить информацию о наличии разупорядоченности ионной подвижности в СИП со структурой тисонита в температурном интервале 260-400 К. Применяемый метод анализа формы спектра обладает высокой чувствительностью к динамическим эффектам с временами корреляции в области $5 \cdot 10^{-6} < \tau < 10^{-3}$ с. Разупорядоченность ионной подвижности описана авторами моделью с распределением времен корреляции. При этом форма распределения хорошо описывается lg-гауссовой функцией. Таким образом обнаружено, что локальные потенциалы в суперионном кристалле LaF₃ подвержены значительным пространственным флуктуациям, выражаемым распределением времен корреляции прыжков ионов. Возможной причиной этого распределения может быть локальная пространственная флуктуация плотности вакансий в кристаллической решетке.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ричардс М М // Физика суперионных проводников / Пер с англ, Под ред МБ Саламона Рига, 1982 С 180
- 2 Воусе J В, Huberman В А // Phys Rep 1979 Vol 51, N 4 P 189
- 3 Brinkman D // Magnetic Resonance Rev 1989 Vol 14 P 101
- 4 Brinkman D // Magnetic Resonance Rev 1990 Vol 14 P 299
- 5 Brinkman D // Mat Sci Forum 1991 Vol 76 P 205
- 6 Бузник В М Ядерный резонанс в ионных кристаллах Новосибирск, 1981
- 7 Бузник В М // Ионные расплавы и твердые электролиты Сб статей Красноярск, 1990 Вып 5 С 58
- 8 Strange J H, Хие Z H // J Non-Cryst Sol 1994 Vol 172-174 P 1262
- 9 Хеберлен У, Меринг М ЯМР высокого разрешения в твердых телах / Пер с англ М, 1980
- 10 Буслаев Ю А, Кокунов Ю В Ядерный магнитный резонанс М, 1985
- 11 Габуда С П, Плетнев Р Н, Федотов М А Ядерный магнитный резонанс в неорганической химии М, 1980
- 12 Бузник В М Ядерная спектроскопия неорганических фторидов Препринт Ин-та химии Дальневост отд РАН, №9 Владивосток, 1994
- 13 English A D, Sleight A W // Mat Res Bull 1980 Vol 15 P 1727
- 14 Абрагам А Ядерный магнетизм / Пер с англ М, 1963
- 15 Blombergen N, Pursell E M, Paund R V // Phys Rev 1948 Vol 73, N 7 P 679
- 16 Bannet L H // Nuclear and electron resonance spectroscopies applied to material science Mat Res Sci Symp Proc / Eds E N Kaufman, G K Shenoy 1981 Vol 3 P 3
- 17 Stejkal E D, Tanner J E // J Chem Phys 1965 Vol 42 P 288
- 18 Basler W, Lechert H Z // Die Stärke-starch 26 Jahrg 1974 N 2 S 39
- 19 Snger J R // J Phys E Sci Instrum 1978 Vol 11 P 281
- 20 Gordon R E, Strange J H // Faraday Symp Chem Soc 1978 N 13 P 153
- 21 Arumugam S, Shi J, Tunstall D P, Vincent C A // J Phys Cond Matter 1993 Vol 5 P 153
- 22 Gordon R E, Strange J H // J Physique Coll C7 1976 T 37 P 476
- 23 Fukushima E, Roeder S B M Experimental pulsed NMR-a.Nuts and bolts approach London, 1981
- 24 Differt K, Messer R // J Phys 1980 Vol 13 P 717
- 25 Brinkmann D, Freudenreich W, Ross I // Solid State Commun 1978 Vol 28 P 233
- 26 Highe A, Uaughan R W // J Chem Phys 1978 Vol 69 P 4206
- 27 Bjorkstam J L, Fereloni P, Villa M // J Chem Phys 1980 Vol 73 P 2932
- 28 Dubin R.R, Story H S, Powers R.W, Bailey W C // Mat Res Bull 1979 Vol 14 P 185
- 29 Бузник В М, Волотов В А, Ливиниц А И, Воронов В Н Ядерный магнитный резонанс в твердых электролитах Препринт Ин-та физики Сиб отд АН СССР, № 157Ф Красноярск, 1982
- 30 Мацулев А Н, Бузник В М, Ливиниц А И и др // Физ тв тела 1987 Т 29, № 11 С 3247
- 31 Габуда С П, Ржавин А Ф ЯМР в кристаллогидратах и гидратированных белках Новосибирск, 1978
- 32 Brinkmann D, Freudenreich W, Arend H, Ross I // Sol State Commun 1978 Vol 27 P 133
- 33 Looser H, Brinkmann D, Mali M, Roos J // Solid State Ionics 1981 Vol 5, N 3 P 485
- 34 Looser H, Mali M, Roos J, Brinkmann D // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 1237

- 35 Li-Chuan C, Di-Sheng T, Guany-Can C e a // 3th Int Meet on Solid Electrolytes Ext Abstr / Ed T Takashi Tokio, 1980 P 129
- 36 Balasubramaniam D R, Bhat S V, Mohan M, Singh A K // Solid State Ionics 1988 Vol 28-30 P 664
- 37 Avkhutski L M, Davidovich R L, Zemnukhova L A e a // Phys Stat Sol (b) 1983 Vol 116 P 483
- 38 Veenedaal E J, Brom H B, Ihringer J // J Phys B&C 1982 Vol 114 P 31
- 39 Alexandrov K S, Ivanov Yu N, Schafer A D // Ferroelectrics 1984 Vol 55 P 671
- 40 Tansho M, Wada H, Ishii M, Onoda Y // Abstr of 10th Intern conf on solid state ionics Singapore, 1995 P 403
- 41 Gordon R E, Strange J H // J Phys C Solid State Phys 1978 Vol 11 P 3213
- 42 Boyce J B, Mikkelsen J C, Jr, O'Keeffe M // Solid State Commun 1977 Vol 21 P 955
- 43 Bouznik V M, Moskvich Yu N, Voronov V N // Chem Phys Lett 1976 Vol. 37, N 3 P 464
- 44 Laborde P, Villeneuve G, Reau J M, Soubeyroux J L // Solid State Ionics 1988 Vol 28-30, pt I P 560
- 45 Wei S H N, Aihon L C // Phys Rev B 1979 Vol 19, N 9 P 4470
- 46 Knowles J T, Mahendroo P P // Phys Lett 1970 Vol 31A P 385
- 47 Носымова М Г, Лившиц А И, Бузник В М и др // Изв АН СССР Неорг материалы 1987 Т 23 С 2056
- 48 Miller J R, Mahendroo P P // Phys Rev 1968 Vol 174, N 2 P 369
- 49 Hirokawa K, Kitakara H, Furukawa Y, Nakamura O // Ber Bunsenges Physik Chem 1991 N 6 S 651
- 50 Graner W, Bernier P, Dochri M e a // J Physique-Letters 1981 T 42, N 13 S 301
- 51 Вонное В А, Бузник В М, Чернос С В, Мурин И В // Журн прикл химии 1982 Т 55, № 9 С 1955
- 52 Graner W, Vilimot S, Wahbi H // Rev Chim Miner 1985 Vol 22 P 285
- 53 Graner W, Ala T, Vilimot S e a // Solid State Ionics 1991 Vol 44, N 1 P 159
- 54 Brinkmann D, Mali M, Roos J e a // Phys Rev B 1982 Vol B26, N 7 P 4810
- 55 Grune M, Muller-Warmuth W, zum Hebel P, Krebs B // Solid State Ionics 1995 Vol 78, N 2 P 305
- 56 Grune M, Muller-Warmuth W, zum Hebel P, Krebs B // Z. Anorg Chem 1993 Bd 619 S 293
- 57 Reau J M, Rossignol S, Tanguy B e a // Solid State Ionics 1995 Vol 80, N 2 P 283
- 58 Ngai K L // Phys Rev B 1993 Vol B48, N 18 P 481
- 59 Dalton M, Tunstall D P, Todd J e a // J Phys Cond Matter 1994 Vol 6 P 8859
- 60 Katahama K, Furukawa Y, Kawai S, Nakamura O // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4 P 335
- 61 Asai T, Kawai S // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 1 P 43
- 62 Onada Y, Watanabe M, Fujiki Y e a // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4 P 79
- 63 Bray P J, Hmitenbang D E, Mulken R V e a // J Non-Cryst Solids 1983 Vol 56 P 27
- 64 Kallis A, LeNest J F, Gandini A e a // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 2 P 231
- 65 Wong S, Vasudevan S, Vaita R A e a // Abstr of 10th Intern conf on solid state ionics Singapore, 1995 P 95
- 66 Torgeson D R, Svare J, Borsa F e a // Ibid P 257
- 67 Berger S, Roos J, Brinkmann D, Chowdari B V R // SSI-95 Proc of 10th Intern conf on SSI Singapore // Solid State Ionics 1995 Pt II P 475
- 68 Kanashiro T, Michihiro Y, Kitahara K e a // Ibid P 223
- 69 Michihiro Y, Yamamishi T, Kanashiro T, Kishimoto Y // Solid State Ionics 1995 Vol 79, N 1 P 40
- 70 Yamamishi T, Michihiro Y, Kishimoto Y, Ohno T // J Phys Soc Japan 1995 Vol 64 P 643
- 71 Ishii T // J Phys Soc Japan 1992 Vol 61 P 2002
- 72 Huber H, Mali M, Roos J, Brinkmann D // J Physique Paris, 1984 T 45 P C8
- 73 Sanz J, Herrero P, Rojas R e a // Solid State Ionics 1995 Vol 82, N 1 P 129
- 74 Villa M, Chiodelli G, Magistris A, Licheri G // J Chem Phys 1986 Vol 85, N 11 P 2392
- 75 Dalba G, Fornasini P, Fontana A e a // Solid State Ionics 1988 Vol 28-30, N 4 P 713
- 76 Roos J, Brinkmann D, Mali M e a // Ibid P 710
- 77 Slade R C T, Fridd P F, Halstead T K // J Solid State Chem 1980 Vol 32 P 87
- 78 Ochadlick A R, Story H S, Farrington G C // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, N 1 P 79
- 79 Arribart H, Sapoval B // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt 1 P 323
- 80 Furukawa Y, Nakabayashi Y, Kawai S, Nakamura O // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 1 P 219
- 81 Slade R C T // Solid State Commun 1985 Vol 53 P 927
- 82 Kim K H, Torgeson D R, Borsa F e a // Solid State Ionics 1996 Vol 91, N 1 P 7
- 83 Privalov A F, Vieth N-M, Murin I V e a // J Phys Cond Matter 1994 Vol 6 P 8237
- 84 Privalov A F, Vieth N-M, Murin I V // Solid State Ionics 1997 Vol 101-103, N 2 P 393
- 85 Privalov A F, Vieth N-M, Murin I V // J Phys Cond Matter 1997 Vol 9 P 127

§ 17. Гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия

В основе ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) лежит эффект резонансного излучения и поглощения ядрами γ -квантов без потери энергии на отдачу ядра [1]. Суть его состоит в следующем. Испускание и поглощение γ -квантов ядром сопровождается изменением энергии перехода между основным и возбужденным состоянием за счет энергии отдачи ядра (E_R):

$$E_R = E_\gamma^2 / 2mc^2, \quad (1)$$

где E_γ — энергия γ -кванта; c — скорость света; m — масса ядра.

Известно, что линии испускания или поглощения γ -квантов могут уширяться из-за разброса по скоростям при тепловом движении атомов. В связи с этим доплеровская ширина линии излучения или поглощения γ -квантов будет

$$\Gamma_T = 2\sqrt{E_R kT}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура.

Величины Γ_T и E_R превосходят значения естественной ширины линий γ -квантов (около 10^{-8} эВ) на несколько порядков, поэтому в обычных условиях линии испускания и поглощения разделены по энергиям на $2 E_R$. В связи с этим резонансное поглощение или рассеяние γ -квантов наблюдается лишь благодаря перекрытию краев линий с доплеровской шириной Γ_T . В кристаллической решетке твердого тела существует вероятность того, что при излучении или поглощении γ -кванта энергетическое (фонное) состояние атомов твердого тела не изменяется за счет энергии отдачи ядра и теплового движения, а спектры излучения или поглощения ядра имеют несмещенную линию естественной ширины. Вероятность бесфонных переходов определяется так называемым коэффициентом Мессбауэра f (вероятность эффекта Мессбауэра) и в эйнштейновском приближении может быть записана в виде

$$f = \exp\left(-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) = \exp(-\chi^2 \langle x^2 \rangle), \quad (3)$$

где λ — длина волны γ -кванта; $\langle x^2 \rangle$ — компонента среднего квадрата амплитуды колебаний ядра в направлении вылета γ -квантов; $\chi = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{E_\gamma}{hc}$.

В рамках дебаевской модели твердого тела коэффициент f может быть представлен как

$$f = \exp\left\{-\frac{3E_R}{2k\theta_D} \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)\right]\right\}, \quad (4)$$

где θ_D — температура Дебая.

Для наблюдения эффекта Мессбауэра поглотителю сообщают равномерное поступательное движение относительно излучателя и определяют пропускание γ -квантов при различных скоростях. В ЯГРС используют ядра, имеющие низколежащие энергетические уровни первого возбужденного состояния с энергиями до 200 кэВ и относительно большим временем жизни 10^{-6} – 10^{-10} с. В настоящее время известно около 50 мессбауэровских ядер и бо-

лее 80 нуклидов, на которых наблюдался эффект Мессбауэра [2–4]. В ионике твердого тела наиболее интересными и перспективными являются следующие мессбауэровские ядра: ^{107}Ag (изотоп, обладающий наиболее узкой линией $\Gamma = 6,6 \cdot 10^{-11}$ мм/с), ^{118}Sn , ^{129}I , ^{139}La , ^{133}Cs и др.

Спектры ЯГРС характеризуются параметрами, связанными не только с электронной структурой исследуемых твердофазных материалов, но и с их динамическими свойствами. Если атомы участвуют в диффузионном движении и их положение изменяется за время, сравнимое с временем жизни мессбауэровского уровня, то резонансная линия уширяется на величину $\Delta\Gamma_D$ [5].

Для случая прыжковой диффузии резонансного атома уширение линии выражается следующим образом:

$$\Delta\Gamma_D \approx 2\hbar/\tau, \quad \tau \approx l^2/6D^2, \quad (5)$$

где τ — время локализации атома; l — длина прыжка; D — коэффициент диффузии за счет перескоков; \hbar — постоянная Планка.

Анализ температурной зависимости уширения линии за счет прыжковой диффузии позволяет определить энергию активации (E_a) перескоков атомов и, в свою очередь, исследовать механизм самодиффузии:

$$\Delta\Gamma_D = (2\hbar/\tau_0) \exp(-E_a/kT), \quad \tau = \tau_0 \exp(E_0/kT). \quad (6)$$

ЯГРС позволяет наиболее успешно исследовать коэффициенты диффузии в диапазоне 10^{-7} – 10^{-10} см²/с, так как при большей скорости диффузии линии сильно размываются и эффект Мессбауэра исчезает, а при малых скоростях диффузии отсутствует необходимое уширение линий ЯГРС. Теоретическое рассмотрение диффузионного уширения линий ЯГРС, учитывающих корреляцию между отдельными перескоками атомов, а также возможную анизотропию диффузии, приведено в [6].

Следует упомянуть о возможностях изучения диффузионных процессов методом ЯГРС на поверхности твердого тела, например в цеолитах, ионнообменных смолах, силикагелях [7, 8].

Эффект Мессбауэра является эффективным методом изучения состояния примесных атомов в ТЭЛ, давая, например, информацию о природе локальных компенсаторов избыточных зарядов примесных ионов в матрице ТЭЛ [9]. Это позволяет рассматривать примесную разупорядоченность ТЭЛ, реализованную в гетеровалентных твердых растворах и приводящую к существенному увеличению ионной проводимости. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии были исследованы системы $\text{LiCl} : ^{119}\text{Sn}$, $\text{AgCl} : ^{119}\text{Sn}$, $\text{AgI} : ^{119}\text{Sn}$ [10].

Диффузия атомов проявляется в ЯГРС не только при движении мессбауэровских атомов, но и при диффузионном движении других атомов в твердом теле [11]. В таком случае мессбауэровские изотопы выступают как зонды для изучения подвижной подсистемы твердого тела, не включающей в себя непосредственно мессбауэровские атомы. Это расширяет возможности метода ЯГРС для анализа транспортных свойств более широкого круга ТЭЛ.

Наиболее успешно структурные особенности фторпроводящих твердых электролитов, в которых реализуется быстрый ионный перенос, решались методом ЯГРС в ТЭЛ на основе фторида олова (II): $\text{SnF}_2\text{—MF}$ ($M = \text{Na, K, Rb, Cs, Tl, NH}_4$), $\text{SnF}_2\text{—M}'\text{F}_2$ ($M' = \text{Sr, Ba, Pb}$), $\text{SnF}_2\text{—SnF}_4$ [12], $\beta\text{-PbSnF}_4$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($x = 0,3\text{—}0,4$) и $\text{PbSn}_4\text{F}_{10}$ [13], $\text{SnF}_2\text{—BaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ [14], $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Cl}_{1+y}\text{F}_{1-y}$ [15], $\alpha\text{-SnF}_2$ и $\alpha\text{-PbSnF}_4$ [16]. Метод ЯГРС также широко использовался для изучения структурных особенностей стеклообразных ТЭЛ на основе фторидов тяжелых ме-

таллов: ZrF_4 — BaF_2 — FeF_2 [17], FeF_3 — BaF_2 — MF_n ($M = Pb, Zn, Al, Zr$) [18], FeF_3 — PbF_2 — MF_2 ($M = Mn, Sr$) [19]. Для подобных стекол оставался открытым вопрос не только о компановке фторметаллических полиэдров, но и о типах самих полиэдров. Так, например, авторы работы [19] показали, что в стеклах системы FeF_3 — PbF_2 — MF_2 ($M = Mn, Sr$) железо содержится лишь в “окисленной” форме и по конфигурации железосодержащие группировки представляют собой два типа искаженных октаэдров.

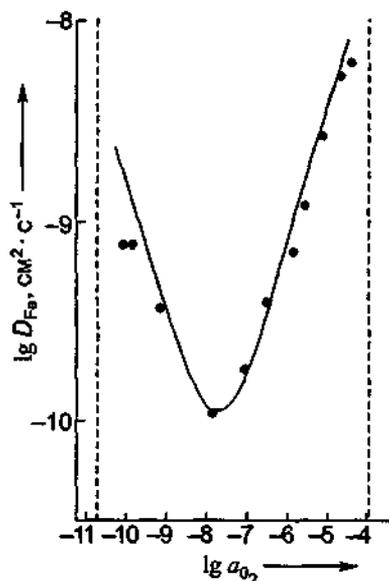


Рис. III.17.1. Коэффициенты диффузии катионов железа в магнетите ($Fe_{3-\delta}O_4$, $T = 1100^\circ\text{C}$).

● — по данным ЯГРС, — — — по данным метода радиоактивных индикаторов.

Представляет также значительный интерес применение эффекта Мессбауэра для исследования высокотемпературных процессов диффузии в солевых и оксидных системах. ЯГРС была успешно использована, например, для изучения катионной диффузии в сложных нестехиометрических оксидах железа: гематита ($Fe_2O_{3-\epsilon}$), магнетита ($Fe_{3-\delta}O_4$) и вюстита ($Fe_{1-\Delta}O_4$) при температурах вплоть до 1400°C и в условиях заданной активности кислорода [20]. Анализ температурной зависимости ЯГРС спектров кристаллов магнетита с дефицитом железа ($\delta > 0$), кристаллизующегося в структурном типе шпинели, свидетельствует, что доминирующим диффузионным процессом является диффузия ионов железа по октаэдрическим позициям кристаллической решетки. Вклад тетраэдрической подсистемы либо обмен ионами между тетраэдрической и октаэдрической подсистемами незначительный [21]. Наблюдаемое диффузионное уширение ЯГРС-спектров октаэдрически координированных ионов железа показывает, что оно зависит от активности кислорода пропорционально $a_{O_2}^{2/3}$ и тем самым подтверждает вакансионный механизм диффузии. Рис. III.17.1 демонстрирует, что диффузионные параметры, полученные с помощью ЯГРС, находятся в превосходном согласии с данными, определенными методом радиоактивных индикаторов [22]. Для гематита $Fe_2O_{3-\epsilon}$, кристаллизующегося в структурном типе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, установлена анизотропия диффузии ионов железа в различных кристаллографических направлениях. Эти результаты также хорошо коррелируют с данными по коэффициентам диффузии, полученным с помощью метода меченых атомов [23, 24].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Mossbauer R L // Z. Phys 1958 Bd 151, Hf 2 S 124
- 2 Гольданский В И Эффект Мессбауэра и его применение в химии М, 1963
- 3 Вертхейм Г Эффект Мессбауэра / Пер с англ М, 1966
- 4 Шпинель В С Резонанс гамма-лучей в кристаллах М, 1969
- 5 Суздалев И П Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии М, 1979
- 6 Гольданский В И, Карякин С В // The 5th Intern conf on Mossbauer spectroscopy Pt 3 Bratislava, Czechoslovakia, 1973 Praha, 1975 P 439
- 7 Суздалев И П, Плачинда А С, Макаров Е Ф // Журн exper и теор физики 1967 Т 53, № 5 С 1556
- 8 Суздалев И П, Плачинда А С, Макаров Е Ф, Долгополов В А // Журн физ химии 1967 Т 41, № 11 С 2831
- 9 Meisel W, Hennig K, Schnorr A // Phys Stat Sol (b) 1969 Vol 34, N 2 P 577
- 10 Ефимова А А, Бондаревский С И, Серезин П П и др // Физ тв тела 1970 Т 12, № 3 С 949
- 11 Heidemann A, Kaindl G, Salomon D e a // Phys Rev Lett 1976 Vol 36, N 4 P 213
- 12 Fournesh L, Gervais J F, Grannec J, Lozano L // Abstr of conf on Solid Stat Chem Monpillier, 1995 P 463
- 13 Denes G, Yu Y H, Tyshczak T, Hitchcock A P // J Solid Stat Chem 1993 Vol 104 P 239
- 14 Muntasar A, Denes G // Abstr of Intern conf on the applications of the Mossbauer effect Sept 10-16 Rimini, Italy, 1995 P 01—E 9
- 15 Denes G, Muntasar A // Ibid P 01—C 14
- 16 Birchall T, Denes G, Ruebenbauer K // J Chem Soc, Dalton Trans 1981 Vol 26 P 2296
- 17 Nishida T, Nonaka T, Takashima Y // Bull Chem Soc Japan 1985 Vol 58 P 2255
- 18 Kawamoto Y, Nohara J, Hiraio K // Solid State Commun 1984 Vol 51 P 769
- 19 Баюков О А, Бахвалов С Г, Петрова Е М и др // Физ и хим стекла 1996 Т 22, № 1 С 194
- 20 Becker K D, v Wurmb V // Proc of Intern conf on solid state chemistry Dresden, 1992 P 515
- 21 Becker K D, v Wurmb V // Z. Phys Chem 1986 Bd NF 149 S 77
- 22 Dieckmann R, Schmalzried H // Ber Bunsenges Physik Chem 1977 Bd 81 S 344
- 23 Becker K D, v Wurmb V // Z. Phys Chem 1986 Bd NF 149 S 91
- 24 Hoshine K, Peterson N L // J Phys Chem Sol 1985 Vol 46 P 375

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

§ 18. Метод молекулярной динамики

Численное моделирование в последнее время стало неотъемлемой частью современной науки и широко используется наряду с традиционными экспериментальными и теоретическими методами [1]. Методы вычислительного эксперимента исходят практически из основных законов физики, что открывает дополнительные возможности в исследовании различных физических систем. Мы можем провести прямые аналогии при осуществлении физического и численного эксперимента, как это показано на рис. III.18.1. Начальным пунктом численного моделирования является разработка модели рассматриваемой физической системы. Затем составляется компьютерная программа, описывающая физический эксперимент и моделирующая изучаемый объект. Тестирование программы производится для проверки правильности ее работы и адекватности рассчитанных параметров с реальными физическими данными. Наконец, на последнем этапе происходит расчет и анализ полученных данных. Численное моделирование является удобным и эффективным инструментом, с помощью которого можно получить надежные и часто допускающие наглядную интерпретацию результаты для сложных физических систем

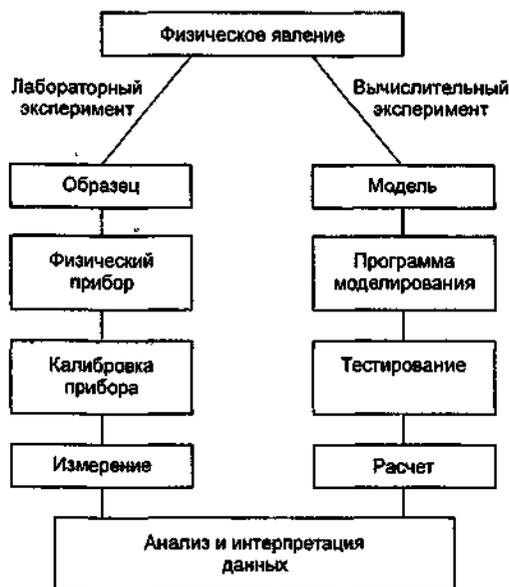


Рис. III.18.1. Основные этапы реального физического и компьютерного (вычислительного) эксперимента.

18.1. Общие положения метода молекулярной динамики

Как известно, твердые тела состоят из большого числа взаимодействующих друг с другом частиц (около 10^{23} частиц в 1 см^3). Для решения такой задачи о движении частиц необходимо решить систему из 10^{23} уравнений, описывающих динамическое поведение каждой из частиц. Такой подход называется методом молекулярной динамики (МД) [2–5], и его суть состоит в моделировании движения частиц в исследуемой системе на основе решения классических уравнений движения. Это позволяет получить динамическую картину системы, не искаженную влиянием ряда побочных факторов, неизбежных в реальном физическом эксперименте, или не ограниченную использованием упрощающих предположений при проведении аналитических теоретических расчетов. Безусловно, метод МД также опирается на ряд теоретических посылок и модельных предположений, однако они являются достаточно общими и лежат в области основных физических законов.

Основой МД для классических систем является решение гамильтоновой системы уравнений

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (1)$$

где H — гамильтониан системы; p_i — обобщенный импульс системы; q_i — обобщенная координата системы.

Для построения гамильтониана системы необходимо задать потенциалы взаимодействия частиц. В результате решения задачи Коши для уравнений (1) получим траектории всех частиц в системе, из которых можно определить все требуемые термодинамические и кинетические характеристики исследуемой системы.

В каждой конкретной реализации МД можно рассмотреть небольшое количество частиц — сотни, тысячи и лишь в отдельных случаях десятки тысяч. Неправильно выбранные граничные условия могут привести к сильной неадекватности модельных расчетов по отношению к реальной системе. Очевидно, что если “вырезать” небольшой ящик (бокс), содержащий частицы, из реальной системы, то нельзя устанавливать ни отражающие, ни поглощающие границы ящика — иначе не удастся сохранить термодинамические свойства вещества в выбранной ячейке.

Эффективный способ установления адекватных граничных условий заключается в наложении периодических граничных условий: основной модельный бокс редуцируется по всем направлениям, заполняя все пространство. В результате получается система, состоящая из бесконечного количества периодически повторяющихся идентичных ячеек: пример периодических краевых условий для двумерного случая показан на рис. III.18.2. Однако в силу ограниченности численных расчетов невозможно учесть взаимодействия со всеми дальними копиями системы. Поэтому в системе вводится радиус обрезания r_c , такой, что все частицы,

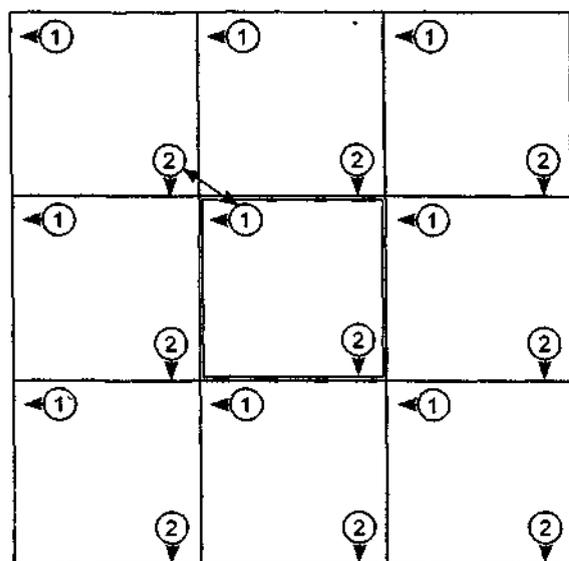


Рис III.18.2 Периодические краевые условия в двумерном случае

Основной бокс выделен двойной линией
Правило ближайшей частицы означает, что расстояние между частицами 1 и 2 определяется двойной стрелкой

находящиеся на расстоянии больше r_c , считаются невзаимодействующими [3, 4]. Для того чтобы избежать разрыва сил и потенциалов, используются специальные приемы внесения корректирующих поправок [6, 7].

18.2. Потенциалы взаимодействия

Многие ионные и суперионные проводники могут рассматриваться как кристаллы с чисто ионным характером связи, что позволяет использовать простую модель “жестких ионов” [8–10]. При этом потенциальная энергия решетки аппроксимируется суммой парных взаимодействий между ионами (более строго следует рассматривать многочастичные потенциалы, однако предполагается, что взаимодействия могут быть достаточно эффективно описаны и смоделированы парным потенциалом).

Потенциалы межионного взаимодействия (точнее, межчастичная потенциальная энергия) определяются различными методами. Межатомный потенциал может рассчитываться

из первых принципов, на основе квантово-механических представлений в рамках модели электронного газа [11] или с помощью полумпирических квантово-механических уравнений для модели Малликена [12, 13]. Полученные результаты либо используются в табличном виде, либо с их помощью находятся параметры модельных уравнений, описывающих межчастичные потенциалы.

В рамках модели жестких ионов (rigid-ion) потенциал Борна—Майера—Хаггинса в общем виде записывается следующим образом [14]:

$$V_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + \left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j}\right) b_{ij} \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{(p_i z_i^{2+} + p_j z_j^{2-}) e^2}{2r^4} - \frac{C_{ij}}{r^6}. \quad (2)$$

Здесь $z_i e$, $z_j e$ — эффективные заряды взаимодействующих ионов i и j , находящихся на расстоянии r , e — заряд электрона, n_i , n_j — числа электронов на внешних оболочках, σ_i , σ_j — эффективные ионные радиусы, p_i , p_j — электронные поляризуемости ионов, b_{ij} , ρ_{ij} и C_{ij} — постоянные. Первое слагаемое в (2) описывает кулоновское взаимодействие ионов, второе — энергию отталкивания за счет перекрывания электронных оболочек, третье — энергию поляризации, четвертое — энергию притяжения за счет ван-дер-ваальсовского взаимодействия (диполь-дипольное взаимодействие). В рамках модели жестких сфер используется еще один подход, в котором рассматриваются “сферы с мягкой сердцевиной” (ionic soft-core system) [14]. При этом потенциал межчастичного взаимодействия записывается в виде (потенциал Митры [15])

$$V_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} \left\{ 1 + \frac{1}{n+1} \text{sign}(z_i z_j) \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r} \right)^n \right\}$$

или

$$V_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + B_{ij} \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r} \right)^n.$$

Здесь $B_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{r} \frac{1}{n+1} \text{sign}(z_i z_j)$ называется “коэффициентом отталкивания” [16].

В рассматриваемом подходе межчастичный потенциал состоит из двух составляющих, характеризующих электростатическое (кулоновское) взаимодействие и “отталкивание” сердцевины.

Потенциал Борна—Майера—Хаггинса часто вводится в упрощенном виде

$$V_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6}, \quad (3)$$

где A_{ij} — постоянные. Второе слагаемое в (3) описывает энергию отталкивания за счет перекрывания электронных оболочек. Разумеется, модель жестких ионов не может дать, например, адекватного описания высокочастотных диэлектрических свойств, для чего требуется использовать оболочечную модель.

Более сложной является оболочечная модель [17], согласно которой атомы (ионы) в кристалле состоят из внутренней части (остова) и внешней оболочки. Остов состоит из ядра и внутренних электронов, а оболочка — из валентных электронов. Остовы и оболочки рас-

смаатриваются как самостоятельные подсистемы, связанные между собой взаимными силами. Таким образом, в рамках оболочечной модели учитываются разные взаимодействия: между ионами, ионами и электронами внешних оболочек, между внешними электронами. Такой подход позволяет учитывать поляризуемость ионов, обусловленную силами, действующими между остовами и оболочками.

Прямыми расчетами показано [18], что переход к более сложной оболочечной модели слабо сказывается на большей части результатов (термодинамические характеристики, парные корреляционные функции и коэффициенты диффузии).

При нахождении энергии системы большое внимание уделяют конструированию наиболее эффективного метода расчета электростатической составляющей [8, 19]. Рассмотрим для простоты кубический бокс (с линейным размером L), в котором расположено N ионов с зарядами $z_i e$, находящихся в точках с координатами \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, N$). Бокс повторяется периодически (во всех трех направлениях), так что создается бесконечная система с атомами, расположенными в точках $\mathbf{r}_i + L(\lambda, \mu, \nu)$, где λ, μ, ν — целые числа, изменяющиеся от минус до плюс бесконечности.

Электрический потенциал i -й частицы в точке $\bar{\mathbf{r}}_i$ определяется выражением

$$V_i = \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{M}}' \frac{z_j e}{|\mathbf{r}_{i,j} + L\mathbf{M}|}, \quad (4)$$

где \mathbf{M} означает тройку целых чисел (λ, μ, ν) и символ \sum' указывает на отсутствие члена с $\bar{\mathbf{M}} = 0$, когда $i = j$. Суммирование расходящегося ряда (4) представляет определенные математические трудности, однако с помощью метода Эвальда [8] выражение (4) удастся представить в виде двух более сложных, но сходящихся рядов.

Пусть кулоновский потенциал записан в виде (4). Для рассматриваемой подрешетки (т.е. j -й частицы в позициях (узлах) $\mathbf{r}_j + L\mathbf{M}$) плотность заряда ρ можно представить в виде суммы δ -функций зарядов $z_j e$ в узлах и "однороднораспределенного" (по всему объему) заряда с противоположным знаком. Ясно, что при наложении всех подрешеток распределенный заряд будет исключен, поскольку бокс в целом электронейтрален. Суть метода Эвальда заключается в разбиении системы точечных зарядов на две части:

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \sum z_j e [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) - \xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)]$$

и

$$\rho_2(\mathbf{r}) = \sum z_j e [\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) - 1/L^3],$$

где ξ -распределение задается в виде гауссовского представления, т.е. $\xi(\mathbf{r}) = \beta^3 \pi^{-3/2} \exp(-\beta^2 r^2)$ и $\beta = \text{const}$.

Заряды с распределением ρ_1 практически не дают вклад в потенциал взаимодействия вне сферы действия гауссиана, поскольку потенциал точечного заряда и потенциал заряда ξ компенсируют друг друга при больших значениях $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|$. (Заметим, что суммирование для системы с зарядом ρ_1 идет в прямом пространстве.) Заряд ρ_2 имеет гауссовское распределение зарядов с тем же знаком, что и у ионов, находящихся в соответствующих узлах, и постоянный член, характеризующий "размазанный заряд" противоположного знака.

Потенциал заряда ρ_2 определяется из уравнения Пуассона, и при переходе в обратное пространство с помощью Фурье-преобразования получаются сходящиеся ряды Фурье, поскольку отсутствуют высокочастотные компоненты, характеризующие точечные заряды.

Используя метод Эвальда, получаем выражение для электростатической энергии в виде

$$U = U_1 + U_2 + U_3,$$

где

$$U_1 = (1/2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_M z_i z_j e^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{\beta |r_{i,j} + LM|}{|r_{i,j} + LM|}\right),$$

$$U_2 = (1/2\pi L) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=-\infty \\ k \neq 0}}^{\infty} z_i z_j e^2 \frac{\exp(\frac{\pi^2 |k|^2}{\beta^2 L^2})}{|k|^2} \cos\left(\frac{2\pi}{L} k r_{ij}\right),$$

$$U_3 = - \sum_{i=1}^N (z_i e)^2 \frac{\beta}{\sqrt{\pi}}.$$

Здесь $\operatorname{erfc}(x)$ – функция ошибок, т.е. $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right) \int_x^{\infty} \exp(-u^2) du$.

Силы, действующие на частицы, находятся дифференцированием соответствующего потенциала.

Поскольку кулоновская часть потенциала является дальнедействующей, нужно аккуратно использовать ограничение взаимодействия. Как было показано в [19], при правильно выбранном значении постоянной β суммирование в прямом пространстве можно проводить лишь с учетом частиц, для которых $|r_{ij}| = |r_i - r_j| < r_c$, т.е. рассматривать лишь те пары взаимодействующих частиц, которые учитываются при расчетах короткодействующей составляющей потенциала.

В то же время суммирование в обратном пространстве также проводится не по всем векторам обратной решетки, а лишь по тем, для которых $k^2 < k_{\max}^2$, где k_{\max} зависит от требования необходимой точности вычислений.

18.3. Методы численного интегрирования уравнений движения

Одним из наиболее простых и часто используемых [6, 20, 21] методов численного интегрирования уравнений движения является метод перешагивания (метод Верле). В его основе лежит реализация следующей разностной схемы:

$$r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) = v_i(t)\Delta t,$$

$$v_i(t) - v_i(t - 2\Delta t) = \{F_i[r_1(t) \dots r_n(t)]/m_i\}\Delta t,$$

где r_i , v_i , m_i и F_i — координата, скорость, масса и сила для i -й частицы; Δt — шаг интегрирования. Метод перешагивания достаточно хорошо “держит” энергию при сравнительно простой реализации. Однако для него, как правило, необходим разгон, возможно другим методом, поскольку начальные условия задаются в точке по времени, а метод перешагивания работает с координатами и скоростями в разных по времени точках.

Достаточно часто используется метод предиктор-корректора [21], представляющий модификацию метода Адамса. Суть его сводится к двум шагам расчета. Первый шаг, предсказание (предиктор), состоит в нелинейной экстраполяции интегральной кривой на шаг Δt с учетом производных старшего порядка до требуемой точности. Второй шаг состоит в коррекции экстраполированного значения интегральной кривой в экстраполированной точке в зависимости от величины в ней правой части дифференциального уравнения. Метод предиктор-корректора более громоздок, чем метод перешагивания, но зато обеспечивает лучшую устойчивость решения. Следует отметить, что этот метод также требует некоторого

разгона для определения производных старших порядков и очень чувствителен к их значениям.

Один из критериев правильности численного интегрирования уравнений движения — сохранение первого интеграла движения, т.е. полной энергии системы. Несмотря на то, что в аналитическом виде при консервативном (не зависящем явно от времени) гамильтониане системы первый интеграл движения должен быть константой, при численном интегрировании это может не выполняться. Такой эффект обусловлен методом расчета, поскольку решается не система дифференциальных уравнений, а система разностных уравнений, для которых сохранение первого интеграла (полной энергии) не является прямым следствием консервативности системы. В этой связи проверкой правильности интегрирования, т.е. тестом на адекватность разностной схемы дифференциальным уравнениям, служит условие сохранения полной энергии. Если допущены какие-либо неточности или в процессе разностного решения уравнений движения, или в самой модели системы (например, неправильное обрезание взаимодействия и т.д.), то полная энергия системы, являясь квадратичной формой, начинает возрастать, что эквивалентно эффективному разогреванию системы. Таким образом, устойчивость полной энергии свидетельствует о корректности многих процедур МД-расчета.

Наиболее просто метод МД реализуется для микроканонического ансамбля, т.е. для системы с постоянными значениями числа частиц N , объема V и внутренней (полной) энергии E (так называемый NVE-ансамбль). Однако возможно осуществление процедуры метода МД и для канонических — изобарического (NVT) и изотермического (NPT) ансамблей. Для NPT-системы можно изучать различные фазовые переходы, сопровождающиеся изменением размеров ячейки.

Основной недостаток метода МД заключается в ограничении временного интервала “жизни” системы, поскольку трудно осуществить более нескольких десятков тысяч шагов. Это означает, что изучаемые явления должны быть достаточно быстрыми: временная шкала варьируется от пико- до наносекунд.

18.4. Характеристики моделируемой системы на примере ВаF₂

Метод МД активно использовался при изучении широкого круга СИП: AgI, Ag₃SI, Li₃N, CaF₂, ZrO₂ и ряда других [19, 22]. Для проведения молекулярно-динамических экспериментов был разработан комплекс программ [7, 23], с помощью которого осуществляются три этапа расчетов. Для исключения эффектов, связанных с произвольно заданной начальной конфигурацией, вводится первый этап — *эволюция*, суть которого заключается в приведении к нулю при начале счета всех взаимодействий, а затем в доведении их до заданных соотношением величин. На втором этапе, *термализации*, система приводится к заданной температуре. В рассматриваемой замкнутой системе с произвольной конфигурацией в процессе развития вся избыточная потенциальная энергия взаимодействия будет переходить в кинетическую, и температура в системе будет повышаться до тех пор, пока не установится термодинамическое равновесие. Температура определяется с учетом эргодической гипотезы как средняя кинетическая энергия по ансамблю и по времени, т.е.

$$3k_B T/2 = \left\langle \frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} \right\rangle_{N,t}$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; m_α , v_α — масса и скорость частиц сорта α соответственно.

На этапе термализации система выводится на заданный уровень температуры, что достигается периодическим сбрасыванием кинетической энергии системы, приводящим к понижению температуры или перенормировке скоростей для выравнивания температуры до требуемой величины. Во время

третьего этапа, прогона, после термализации системы вычисляются все необходимые ее характеристики.

Рассмотрим конкретные входные данные системы, которые были использованы для моделирования кристаллов BaF_2 . Вычислительная ячейка (бокс) представляла из себя куб с линейными размерами, вдвое превышающими стороны элементарной ячейки, т.е. бокс включал 8 элементарных ячеек и содержал 32 катиона и 64 аниона. Радиус обрезания составлял половину линейного размера бокса.

В расчетах была применена модель жестких ионов с парным потенциалом в виде (3). При этом предполагалось [14], что двухзарядные катионы Ba^{2+} из-за достаточно сильного отталкивания не могут находиться вблизи друг от друга, поэтому для них можно не учитывать ван-дер-ваальсовское взаимодействие и эффект перекрывания электронных оболочек, т.е. $A_{++} = C_{++} = 0$. Поскольку разноименные ионы сильно притягиваются и находятся на малых расстояниях друг от друга, то, как было показано в [24], для них ван-дер-ваальсовское взаимодействие оказывается "замороженным" и проявляется слабо, т.е. $C_{+-} = 0$. Параметры взаимодействия анионов между собой находились с помощью подгонки к расчетной кривой потенциальной энергии, полученной на основе квантово-механических подходов (модель электронного газа [11]). Оставшиеся коэффициенты определялись эмпирическим путем, чтобы получить хорошее согласие с экспериментальными параметрами, например с постоянной кристаллической решетки при низких температурах или с энергиями образования термических дефектов при повышенных температурах [14]. Во многих случаях подгонка параметров межчастичных потенциалов основана на сравнении с величинами статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 , что позволяет добиться корректного описания термодинамических свойств кристаллов. Конкретные параметры взаимодействий указаны в таблице, а зависимости $V_y(r)$ приведены на рис. III.18.3.

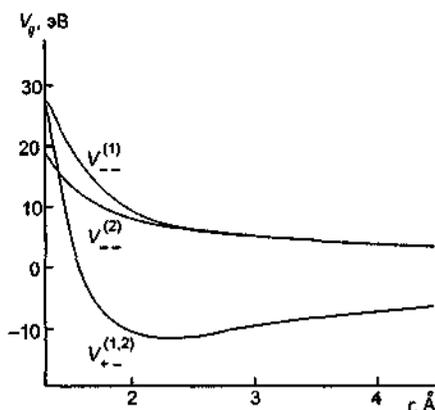


Рис III 18 3 Межионные потенциалы $V_y^{(1)}$ [25] и $V_y^{(2)}$ [24]

Параметры межчастичного взаимодействия для BaF_2

$A_{--} \cdot 10^{12}$, эрг	ρ_{--} , А	$C_{--} \cdot 10^{12}$, эрг·А°	$A_{+-} \cdot 10^{12}$, эрг	ρ_{+-} , А	Литература
7001,177	0,2753	230,7024	8414,229	0,2792	[25]
1806,688	0,2753	25,3612	8320,185	0,2795	[24]

При осуществлении МД-расчетов в широком диапазоне температур необходимо учитывать изменение плотности системы, т.е. вводить поправку на тепловое расширение кристалла.

Модельное время жизни системы составляло 3–10 пс, что оказалось достаточным для изучения термодинамических и кинетических свойств. Устойчивость полной энергии системы была приблизительно равна 10^{-5} для шага $\Delta t = 3 \cdot 10^{-15}$ с и 10^{-4} для $\Delta t = 5 \cdot 10^{-15}$ с.

Термодинамические характеристики

На рис. III.18.4 показана температурная зависимость полной энергии системы, из которой видно резкое изменение энергии в окрестности $T \approx 1250$ К, что свидетельствует о фазо-

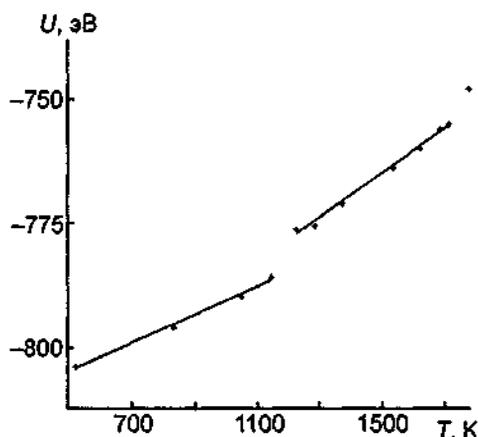


Рис. III.18.4. Температурная зависимость полной энергии системы с межзонными потенциалами $V_{ij}^{(1)}$.

вом переходе с соответствующим скачком $\Delta U = 18,8 \pm 0,2$ кДж/моль. Это значение близко к величине теплоты перехода при 1275 К, определенной экспериментально из измерений теплоемкости [26]: $\Delta Q \approx 18,36$ кДж/моль. Поскольку МД-расчеты происходили при постоянном объеме, то можно оценить значение C_V : $C_V = (\partial U / \partial T)_V$. Полученные результаты указывают, что величина теплоемкости превышает C_V , рассчитанную для кристаллов в гармоническом приближении. Кроме того, вычисленные значения верно передают повышение уровня теплоемкости в высокотемпературной фазе, что связано, по-видимому, с разупорядочением ионов фтора.

Структурные характеристики

Информация о структурных характеристиках системы может быть получена из рассмотрения радиальных парных корреляционных функций (РПКФ) $g(r)$. С их помощью можно охарактеризовать в целом и степень разупорядочения одной из подсистем кристалла. На рис. III.18.5 представлены РПКФ при разных температурах. При низких температурах для всех кривых $g(r)$ можно отметить хорошо разрешенные достаточно узкие пики, причем между пиками кривые $g_{++}(r)$ и $g_{+-}(r)$ (подстрочные индексы "+" и "-" относятся к ионам Ba^{2+} и F^- соответственно) спадают почти до нуля. Такое поведение характерно для обычных твердых тел. Расстояния между центрами пиков отвечают соответствующим расстояниям между позициями ионов в правильной решетке флюорита. По мере возрастания температуры происходит уширение пиков вследствие более активных тепловых колебаний ионов около центров кристаллографических позиций. Координационные числа ν могут быть рассчитаны интегрированием функций РПКФ до первого минимума в соответствии с выражениями

$$\nu_{\alpha\alpha}(r) = (4\pi/V)(N_\alpha - 1) \int_0^{r_{\max}} r^2 g_{\alpha\alpha} dr, \quad \nu_{\alpha\beta}(r) = (4\pi N_\beta / 2V) \int_0^{r_{\min}} r^2 g_{\alpha\beta} dr,$$

где индексы α, β соответствуют частицам сорта α или β . Найденные из рис. III.18.5 координационные числа соответствуют числам, получаемым для флюоритовой структуры.

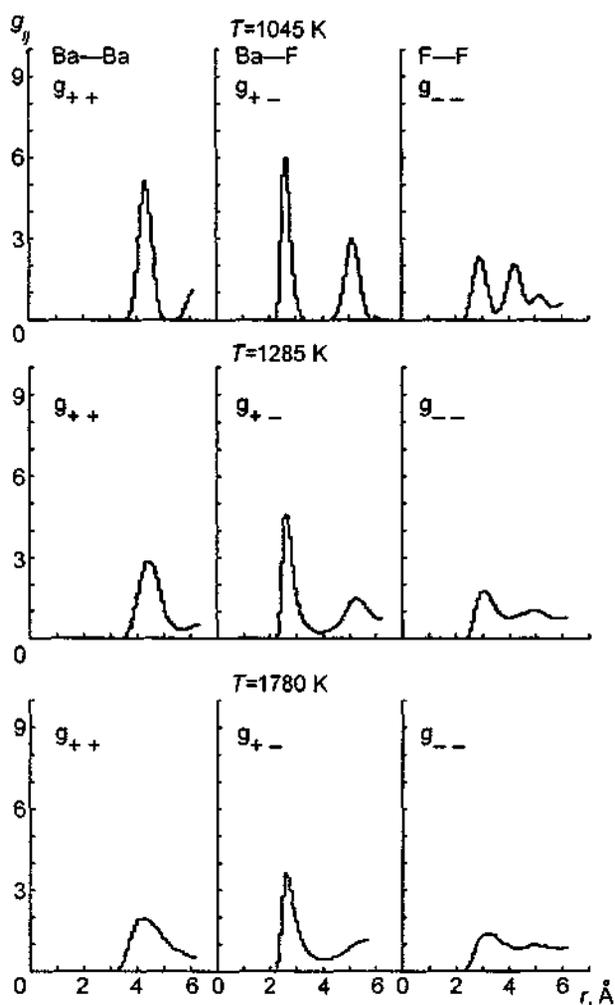


Рис III 18 5 РПКФ при различных температурах

В результате повышения температуры наибольшие изменения претерпевает анион-анионная корреляционная функция $g(r)$ (рис. III.18.5): после фазового перехода в высокотемпературной модификации наблюдается лишь один, первый (характеризующий расположение ближайших соседей), ярко выраженный пик, а все остальные сильно сглажены. Такой вид РПКФ типичен для жидкостного состояния и указывает, что анионы образуют слабо коррелированную подсистему. Отметим также, что амплитуда первого пика в корреляционных функциях g_{+-} и g_{--} по мере повышения температуры уменьшается с одновременным увеличением расстояния до следующего пика, что также характерно для расплавленных солей.

Движение ионов

На рис. III.18.6 показаны траектории движения (в плоскости xy) ионов бария и фтора при различных температурах. При $T = 830$ и 1045 К, как из него видно, катионы и анионы находятся в тепловом движении около центров позиций, определяемых пространственной группой, причем амплитуда колебаний фтора больше, чем бария. При $T = 1285$ К ионы ба-

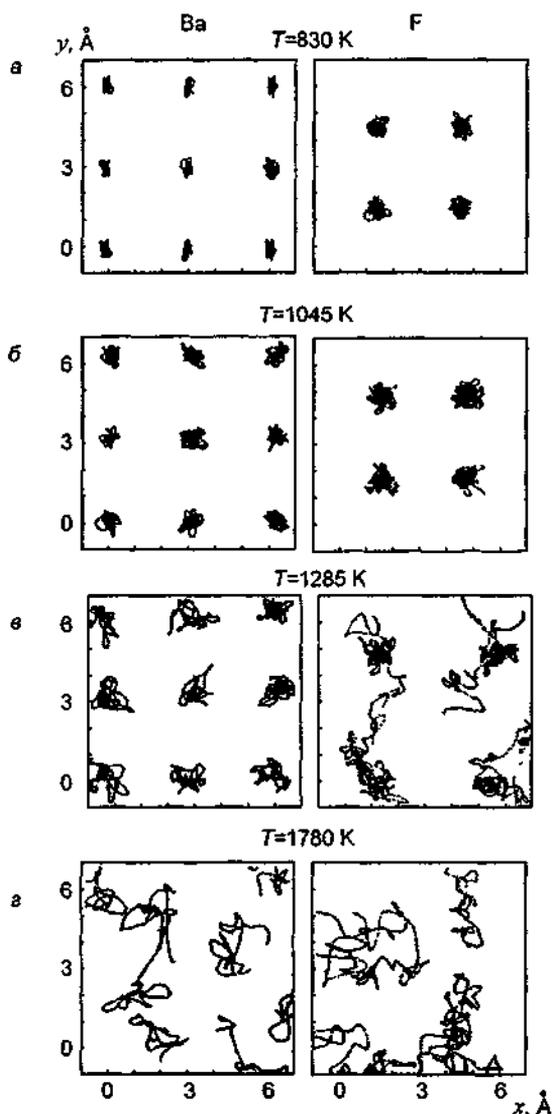


Рис. III 18.6. Траектории движения ионов при различных температурах.

а, б — низкотемпературная фаза, в — высокотемпературная суперионная фаза, г — расплав.

рия продолжают колебания около своих положений равновесия, в то время как анионы фтора осуществляют трансляционно скачкообразное движение из одной позиции в другую (хотя

большую часть времени проводят в окрестности своих кристаллографических позиций). В этом случае можно говорить о разупорядочении анионной подрешетки. При $T = 1780$ К происходит разупорядочение и катионов, т.е. разрушение (плавление) кристалла в целом.

Движение ионов удобно характеризовать с помощью среднеквадратичных смещений $\langle \Delta r_\alpha^2 \rangle$. Как известно [2-4], временные зависимости $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ могут быть описаны следующим выражением:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6Dt + A \text{ при } t \rightarrow \infty. \quad (5)$$

Коэффициент A описывает тепловые флуктуации частиц, не приводящие к смещению, и связан с параметром Дебая—Валлера B :

$$B = (8\pi^2/6)A. \quad (6)$$

Коэффициент диффузии D определяется выражением

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \{[-A + \langle (r(t) - r(0))^2 \rangle] / 6t\} \quad (7)$$

или

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{-A + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 [x_{ij}(t) - x_{ij}(0)]^2}{6t}. \quad (8)$$

Характерный вид зависимостей $\langle \Delta r_\alpha(t)^2 \rangle$, приведенный на рис. III.18.7, позволяет утверждать, что катионы Ba^{2+} вплоть до 1680 К находятся лишь в тепловом колебательном движении около своих равновесных позиций. Это подтверждает выводы, сделанные из рассмотрения траекторий движения (см. рис. III.18.6). В соответствии с уравнением (6), зная

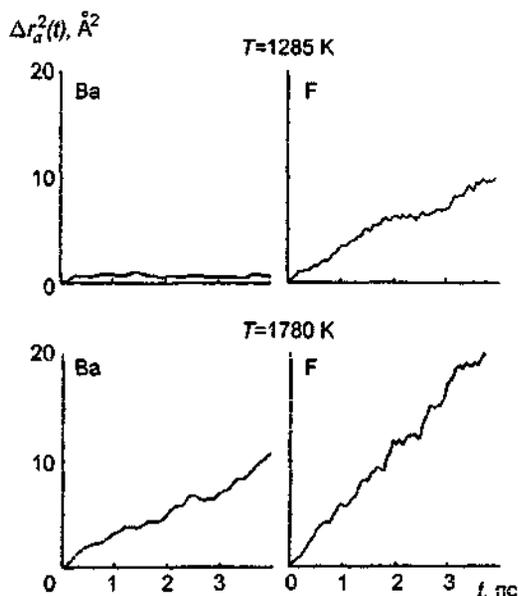


Рис. III.18.7. Временные зависимости среднеквадратичных смещений $\Delta r^2(t)$ для катионов и анионов BaF_2 , рассчитанные при разных температурах.

среднее значение $\langle \Delta r_{\text{Ba}}^2 \rangle$, можно рассчитать коэффициенты Дебая—Валлера B_{Ba} : при переходе в высокотемпературную фазу тепловые колебания катионов существенно возрастают, однако их диффузия не наблюдается. (Конечно, в реальных системах коэффициент диффузии катионов в кристалле BaF_2 отличен от нуля, но величина D_{Ba} слишком мала, чтобы ее можно было зарегистрировать МД-методом.)

В высокотемпературной фазе, начиная с 1225 К, анионы фтора начинают участвовать в диффузионном движении, о чем свидетельствует характерный вид кривых $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, присущий жидкому или расплавленному состоянию. Коэффициенты диффузии, определенные из наклона зависимостей $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ (точность нахождения составляет около 10%), имеют величину порядка 10^{-5} см²/с. Такие значения D типичны для СИП, поэтому высокотемпературную фазу можно называть суперионной, а фазовый переход — суперионным фазовым переходом.

На рис. III.18.8 представлена температурная зависимость рассчитанного коэффициента диффузии, которая подчиняется уравнению Аррениуса. Коэффициент самодиффузии фтора

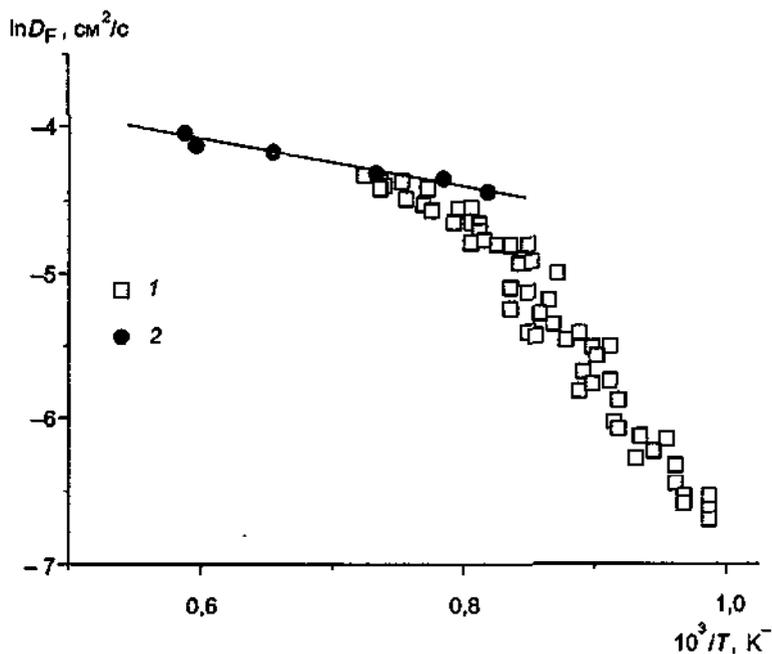


Рис III.18.8 Температурные зависимости коэффициента диффузии анионов фтора в BaF_2 . 1 — эксперимент [27], 2 — МД-расчет [23].

(D^*) в BaF_2 был измерен методом импульсного ЯМР Гордоном и Стренджем [27]. Из рис. III.18.8 видно, что значения D , полученные на основе МД-расчетов, неплохо согласуются с экспериментальными значениями D^* в той области температур, где были проведены расчеты.

Динамика движения ионов

Выше было показано, что в суперионной фазе анионы фтора диффундируют, однако не был решен вопрос о механизме движения частиц: осуществляется ли квазинепрерывное движение жидкостного типа или происходят перескоки частиц. Для решения этой микроскопической задачи необходимо рассмотреть поведение сферически усредненной автокорреляционной функции Ван-Хова $G_s(r, t)$, которая определяет плотность вероятности нахождения частицы в точке r в момент t , если при $t = 0$ она находилась в начале координат (ины-

ми словами, $4\pi r^2 G_s(r, t) dr$ — вероятность перемещения частицы в сферический слой $(r, r + dr)$ в момент времени t , если при $t = 0$ она была в центре сферы). Если $G_s(r, t)$ описывается гауссианом (относительно r), т.е.

$$G_s(r, t) = [4\pi A(t)]^{-3/2} \exp(-r^2/4A(t)),$$

где $A(t) = \langle \Delta r^2(t) \rangle / 6$, то

$$\langle \Delta r^{2n} \rangle = C_n \langle \Delta r^2 \rangle^n \text{ и } C_n = (2n + 1)!! / 3^n.$$

Момент G_s определяется соотношением

$$\langle \Delta r^{2n} \rangle = \int r^{2n} G_s(r, t) dr.$$

Для второго момента, в случае гауссовского приближения, получим

$$P(t) = \frac{3 \langle \Delta r^4 \rangle}{5 \langle \Delta r^2 \rangle^2} = 1. \quad (9)$$

Таким образом, простое рассмотрение временной функции $P(t)$ позволяет анализировать возможный микроскопический механизм движения частиц:

1) если движение в системе происходит в виде гармонических колебаний или является хаотическим блужданием (random-walk), то выполняется соотношение (9) и $P(t) = 1$;

2) если движение происходит по какому-либо другому механизму, например, перескоками, то $P(t) \neq 1$.

На рис. III.18.9 представлены зависимости $P_a(t)$ для катионов и анионов при двух температурах. При низких температурах (менее 1200 К) $P(t) \approx 1$ и для катионов, и для анионов, что, учитывая уже известную информацию, свидетельствует о колебаниях ионов около своих равновесных положений. Более заметное отклонение $P(t)$ от единицы для анионов указы-

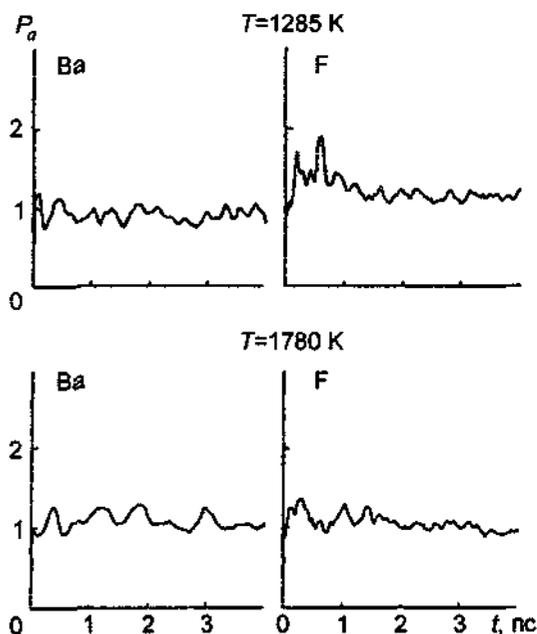


Рис. III.18.9. Моменты $P_a(t)$ для Ba^{+2} и F^- при различных температурах.

вает, по-видимому, на более сильную ангармоничность колебаний фтора. В суперионной фазе (1285 К) $P_+(t) \approx 1$, т.е. не происходит принципиального изменения характера движения бария. Для анионов фтора $P_-(t)$ заметно отличается от единицы; можно предполагать, что механизм диффузии анионов отличается от механизма диффузии частиц в простых жидкостях и является перескоковым. В расплавленном состоянии (1780 К) значения $P(t)$ вновь близки к единице для катионов и анионов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гулд Х, Тобочник Я Компьютерное моделирование в физике М 1990
- 2 Хейрмин Д Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике / Пер с англ М, 1990
- 3 Woodcock L V // *Advances in molten salt chemistry* / Eds J Braunstein, G Mamontov, G P Smith et al New York, 1975 P 1
- 4 Метод молекулярной динамики в физической химии / Ред Ю К Товбин М, 1996
- 5 Лагарьков А Н, Сергеев В М // Успехи физ наук 1978 Т 125, № 3 С 409
- 6 Anastasiou N, Funcham D // *Computer Phys Commun* 1992 Vol 25, N 1 P 159
- 7 Айтьян С Х, Иванов-Щиц А К, Бухштаб А С, Лошманов А А Суперионное состояние флюорита BaF_2 молекулярно-динамические расчеты и нейтронодифракционный эксперимент — М, 1990 38 с — Деп ВИНТИ, № 2804–B90
- 8 Sangster M, Dixon M // *Adv Phys* 1976 Vol 25, N 3 P 247
- 9 Torrens I M *Interionic potentials* New York, London, 1972
- 10 *Interionic potentials and simulation of lattice defects* / Eds P C Gehlen, J R Beeler, R I Jaffee New York, 1972
- 11 Kim Y S, Gordon R G // *J Chem Phys* 1974 Vol 60, N 11 P 4332
- 12 Mulliken R S // *J Phys Chem* 1952 Vol 52, N 3 P 4332
- 13 Воранова Л И, Бухтояров О И, Курлов С П, Вяткин Г П // *Расплавы* 1994 № 6 С 50
- 14 Catlow C R A, Dixon M, Mackrodt W C // *Computer simulation of solids* / Eds C R A Catlow, W C Mackrodt Berlin, 1982 P 130
- 15 Mitra S K // *Phil Mag* B 1982 Vol B45, N 5 P 529
- 16 Воронова Л И, Ленинских Б М, Бухтояров О И, Курлов С П // *Изв вузов Черная металлургия* 1986 № 10 С 4
- 17 Catlow C R A, Norgett M J // *J Phys C* 1973 Vol 6 P 1325
- 18 Dixon M, Gillan K J // *J Physique* 1980 T 41, № 7 P C6–24
- 19 Rahman A, Vashishta P // *The physics of superionic conductors and electrode materials* / Ed J W Perram New York, London, 1983 P 93
- 20 Verlet L // *Phys Rev* 1967 Vol 159, N 1 P 98
- 21 Beeman D J // *Comput Phys* 1976 Vol 20, N 2 P 130
- 22 Gillan M J // *Physica B* 1985 Vol B131, N 1/3 P 157
- 23 Ivanov-Schutz A K, Bukhshab A S, Aityan S Kh, Kohler H-H // *Appl Phys A*. Vol 54 P 251
- 24 Catlow C R A, Norgett M J, Ross T A // *J Phys C* 1977 Vol 10 P 1627
- 25 Tovar M, Ramos C A, Fainstem C // *Phys Rev B* 1983 Vol 28, N 8 P 4813
- 26 Shroder W, Nolting J // *J Physique* 1980 T 41, N 7 P C6–20
- 27 Gordon R E, Strange J H // *J Physique* 1976 T 37, N 12 P C7–476

§ 19. Метод Монте-Карло

19.1. Общие положения метода

Состояние любой системы характеризуется значениями числа частиц N , входящих в систему, объемом V и полной энергией E этой системы. На микроскопическом уровне существует множество различных способов (или конфигураций), в которых может реализовываться данное микросостояние (N, V, E) . Если рассматриваемая система находится в контакте с тепловым резервуаром с заданной температурой T , то из курса статистической физики

известно, что вероятность P_s того, что система находится в микросостоянии s с энергией E_s , описывается выражением

$$P_s = \exp(-E_s/kT) / \sum_{s=1}^M \exp(-E_s/kT),$$

где суммирование происходит по всем микросостояниям M системы.

Среднее (по ансамблю) значение физической величины A дается соотношением

$$\langle A \rangle = \sum_s^M A_s \exp(-E_s/kT) / \sum_s^M \exp(-E_s/kT) \approx \sum_s^m A_s \exp(-E_s/kT) / \sum_s^m \exp(-E_s/kT),$$

где m — ограниченное число из полного числа M конфигураций системы.

Для того чтобы смоделировать бесконечно большую физическую систему, будем рассматривать бокс с периодическими граничными условиями, как это сделано в методе МД. Вычислительная процедура метода Монте-Карло (МК) состоит из нескольких этапов [1, 2]. Произвольным образом с помощью генератора случайных чисел выбирается частица, и затем ее координаты r изменяются в соответствии с уравнением

$$r_i = r_i + 2\delta(0,5 - R),$$

где R — тройка случайных чисел из интервала $[0,1]$ и δ — максимально допустимое смещение частицы (порядка 0,01 нм). После этого рассчитывается конфигурационная (потенциальная) энергия и полученное значение E' сравнивается с величиной энергии предыдущей (стартовой) конфигурации E . Если $\Delta E = E' - E < 0$, то определяются необходимые физические параметры и осуществляется переход к новой конфигурации. Если $\Delta E > 0$, то вычисляется вероятность перехода $\xi = \exp(-\Delta E/kT)$. Величина ξ сравнивается со случайным числом R' (из интервала $[0,1]$) и в случае $\xi \geq R'$ новая конфигурация принимается. Если $\xi < R'$, то система возвращается к предыдущему состоянию. Такая процедура, называемая методом выборки Метрополиса, повторяется достаточное число раз, и затем вычисляются средние по конфигурациям, которые статистически независимы друг от друга. В силу эргодической гипотезы следует, что результаты усреднения метода МК и усреднения по времени в методе МД одинаковы. Хотя в общем случае нельзя доказать, что оба средних одинаковы, тем не менее во всех задачах МК- и МД-усреднения дают одинаковые результаты.

Основные отличия методов МК и МД заключаются в следующем:

1) в методе МК нет возможности проследить временные изменения физических величин, т.е. зависимости $A(t)$;

2) в методе МД требуется меньше времени для достижения равновесного состояния. Это связано с тем, что в МД-расчетах смещения частиц происходят "целенаправленно" под действием "реальных" физических сил, в то время как в методе МК частицы смещаются произвольным образом;

3) поскольку в методе МК не требуется вычислять силы, а необходимо знать только конфигурационную (потенциальную) энергию системы, то время счета на каждом шаге намного меньше, чем в методе МД. Это позволяет рассматривать системы с большим числом частиц.

19.2. Особенности применения метода для описания суперионных проводников

Методом МК были изучены многие ТЭЛ; ниже рассмотрим результаты расчетов для флюорита CaF_2 [3], т.е. соединения, изоструктурного и сходного по своим свойствам с BaF_2 .

На рис. III.19.1 показана гистограмма радиального распределения анионов около центра гранцентрированной кубической решетки при двух температурах. В случае идеальной флюоритовой структуры все анионы находятся на расстоянии 2,55 Å от центра куба. При 1173 К анионы симметрично распределены в окрестности узлов, но при 1553 К анионы фтора в большей степени смещены к междуузельным позициям, что следует из асимметрии соответствующей гистограммы.

Функция распределения

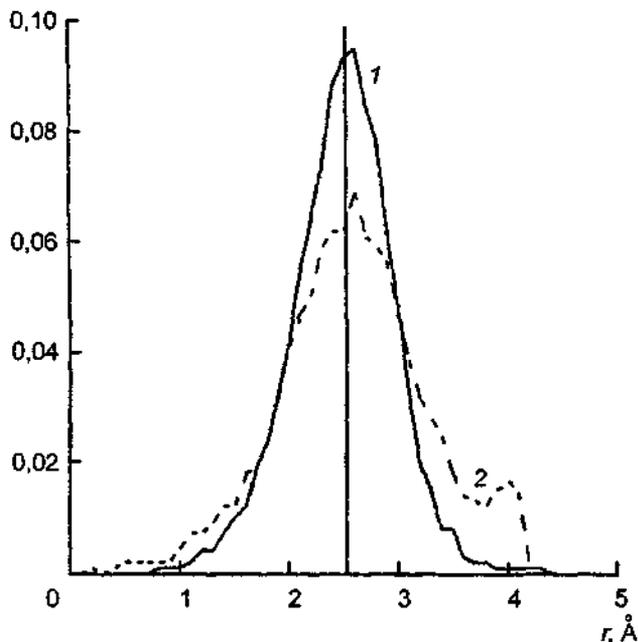


Рис III 19 1 Функция распределения анионов фтора относительно центра куба катионной подрешетки при $T=1173$ (1) и 1553 К (2)

Теплоемкость кристалла была вычислена в соответствии с соотношением

$$C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - (\langle E \rangle)^2}{kT^2}.$$

Как видно из рис. III.19.2, в CaF_2 существует фазовый переход при 1470 К, что качественно согласуется с реальным физическим экспериментом.

Для определения коэффициента диффузии необходимо знать временные зависимости среднеквадратичных смещений, однако в МК-вычислениях можно определить “эффективный коэффициент диффузии”. В этом случае “время” t можно отождествить с числом шагов Монте-Карло на частицу. На рис. III.19.3 показаны временные зависимости среднеквадратичных смещений для катионов и анионов; из него видно, что анионы участвуют в диффузионном движении, в то время как катионы Ca колеблются около узлов решетки.

Таким образом, основные характеристики CaF_2 , как и следовало ожидать, аналогичны характеристикам BaF_2 .

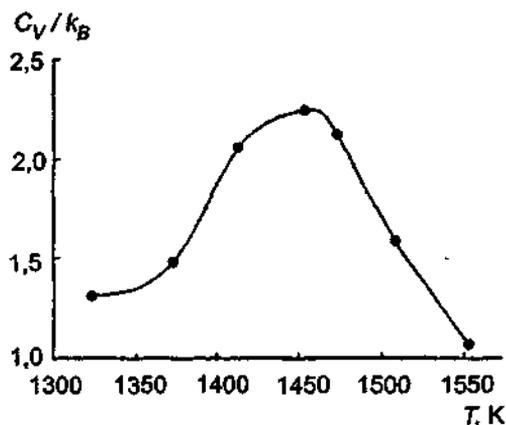


Рис. III.19.2. Теплоемкость CaF_2 , рассчитанная методом МК.

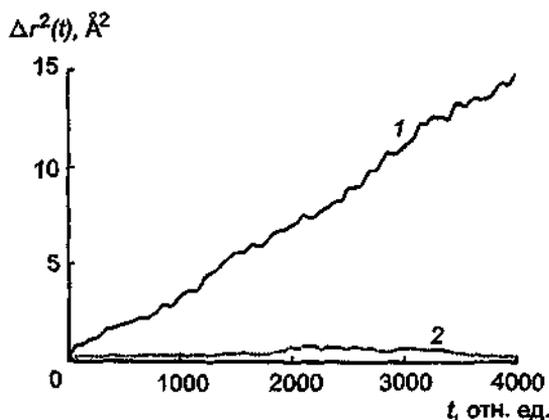


Рис. III.19.3. “Временные” зависимости среднеквадратичных смещений $\Delta r^2(t)$ для анионов (1) и катионов (2) в CaF_2 , рассчитанные при 1553 К

ЛИТЕРАТУРА

1. Бундер К., Херман Д.В. Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике / Пер. с англ. М., 1995.
2. Kawamura K., Okada I. // Atomic Energy Review. 1978. Vol. 16, N 2. P. 209.
3. Montani R.A. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100, N 11. P. 8381

§20. Метод молекулярной статистики

Описанные выше методы МД и МК требуют больших затрат машинного времени. Более простыми и в общем случае более экономичными по отношению к компьютерным ресурсам являются методы статического моделирования, применимые к широкому спектру различных систем [1].

В результате статического моделирования может быть получена величина энергии системы в любой точке фазового пространства системы, а это позволяет находить такие важные характеристики системы, как пространственную конфигурацию стабильных и метастабильных состояний систем, разность энергий системы в этих состояниях. Иными словами, удается рассчитать как энергию образования идеальной кристаллической решетки, так и энергию кристалла с дефектами.

Вычисление энергии системы производится при нуле градусов Кельвина, тем не менее, как было показано Гилланом [2], такие расчеты являются хорошим приближением энтальпий образования кристаллов из свободных атомов и при более высоких температурах.

При возникновении в твердом теле дефекта вокруг него происходит релаксация решеточных ионов, и в процессе вычисления ионы занимают позиции, отвечающие минимуму потенциальной энергии. Энергии релаксации достаточно велики в ионных кристаллах ввиду сильного взаимодействия заряженных дефектов (или мигрирующих ионов) с решеткой.

Методы расчета характеристик твердых тел были предложены Моттом и Литлетоном [3] и развиты Лидьярдом и Нордетом [4]. Согласно этому подходу считается, что кристалл можно представить в виде двух областей: внутренней (1) и внешней (2). Внутренняя область содержит дефект и ближайшие к нему атомы (100–500 частиц), ее структура и энергия рас-

считываются точно, используя потенциалы взаимодействия ионов. Внешняя область рассматривается в континуальном приближении. Общая энергия может быть представлена [5] в виде суммы трех слагаемых E_1 , E_2 , E_3 , связанных с энергиями области 1, взаимодействия областей 1 и 2 и области 2:

$$E = E_1(x) + E_2(x, \alpha) + E_3(\alpha),$$

здесь x и α — координаты атомов во внутренней и внешней областях соответственно. Энергии E_2 и E_3 могут быть вычислены с использованием приближенных методов, например смещение атомов во внешней области может быть рассчитано с учетом диэлектрических или упругих свойств кристалла.

Следует сказать несколько слов о нахождении стабильных и метастабильных состояний системы. Полностью установив функциональную зависимость энергии системы E от координат x , затем переходят к процедуре минимизации E по отношению ко всем или только некоторым переменным. Подобные процедуры включают вычисление производных либо только первого порядка, либо рассчитываются и первая, и вторая производная [6, 7].

Также используют методы градиентного спуска, из которых весьма эффективен метод сопряженных градиентов [8]. Работы по моделированию структур различных минералов, осуществленные Паркером и сотр. [9], Сандерсом и сотр. [10], представляют собой хорошую иллюстрацию применения метода статического моделирования к системам с большим количеством переменных.

Наиболее часто употребляемым является потенциал центрального двухцентрового взаимодействия (см. гл. III, § 18) [11], хотя ограничения такой модели становятся все более очевидными (см. например, Синг [12] или Баркер [13]); введение трех или более высокоуровневых многоцентровых взаимодействий в коды компьютерного моделирования вызывает серьезные трудности. В отличие от методов МД и МК в методах молекулярной статики при рассмотрении межатомных потенциалов, кроме электростатической [14–18] и короткодействующей [19–22] составляющих, часто учитывается составляющая, отвечающая за атомную поляризацию.

Атомная поляризация. Учет эффекта поляризации в компьютерном моделировании обременителен из-за значительного увеличения времени расчетов. Но в некоторых случаях, в частности при вычислении энергий дефектов в полярных кристаллах, учет поляризации просто необходим.

В ранних работах рассматривались модели точечных диполей, в которых дипольный момент μ для точечного диполя считался пропорциональным величине локального напряжения электростатического поля: $\mu = \alpha E$; такая модель приемлема для изолированных или небольших молекул, но, как показала практика, не применима при расчетах кривых дисперсии фононов для ионных кристаллов и (статических) диэлектрических свойств [22, 23]. Такие погрешности возникают в результате пренебрежения тем фактом, что энергия короткодействующего отталкивания связана с поляризацией. Эта связь становится очевидной, если рассматривать физический источник поляризации атома как искажение его электронного облака, т.е. использовать оболочечную модель, схематически показанную на рис. III.20.1. Согласно модели поляризуемые электроны с валентных орбиталей представляются невесомой оболочкой, которая связана "пружиной" с ядром, в котором и сконцентрирована вся масса атома. Поляризация описывается как смещение оболочки относительно ядра, а так как короткодействующее отталкивание действует между оболочками, то модель включает в себя требуемую связь между отталкиванием и поляризацией. Оболочечная модель позволила успешно вычислять механические (пластические), диэлектрические и динамические свойства решетки твердых тел.

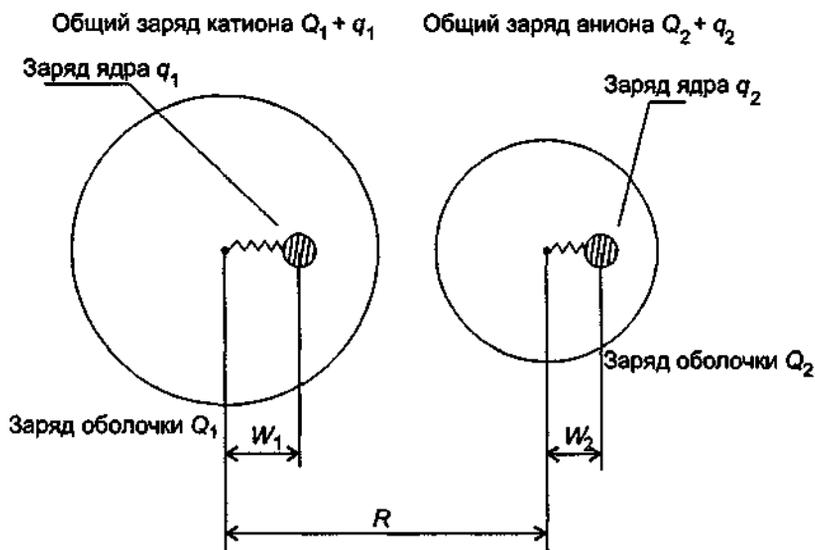


Рис. III.20.1. Схематическое представление оболочечной модели для катионов и анионов в ионном кристалле.

q_1, q_2 — заряды ядер; Q_1, Q_2 — заряды оболочек; R — расстояние между ионами; W_1, W_2 — величины поляризации.

Представленная дискуссия была опубликована в работах [13, 24].

Параметризация. Все модели с использованием вышеописанных потенциалов включают в себя множество подгоночных величин, таких, как параметры короткодействующего отталкивания, поляризации и пр. Они могут быть определены либо из известных физических свойств (“эмпирическая процедура”), либо с помощью теоретических моделей. Оба подхода широко обсуждаются в литературе [24–26].

В основе процедуры эмпирического определения параметров лежат известная структура кристалла, а также экспериментальные величины таких характеристик кристалла, как константы упругости, диэлектрические константы, энергия решетки и пьезоэлектрические константы.

Принципиальным ограничением метода эмпирической подгонки параметров является то, что, например, для многих “сложных” материалов точно определена лишь кристаллическая структура. Другие физические характеристики неизвестны, поскольку для их измерения требуется наличие монокристаллов высокого качества. В некоторых случаях трудно использовать даже структурные данные, в частности, для нестехиометрических или примесных материалов [27]. Кроме того, в экспериментально определенные значения энергий решетки большой вклад вносят взаимодействия, не учитываемые моделью, поэтому такие данные также должны быть применены с осторожностью. Подробное обсуждение проблем эмпирического подбора потенциалов взаимодействия можно найти в [28].

В ряде работ [29–32] была показана возможность вычисления потенциалов короткодействующего отталкивания в рамках модели электронного газа. Вероятно, большая точность может быть достигнута путем использования метода Хартри—Фока. Примеры применения теоретически рассчитанных потенциалов можно найти в работах [33, 34], а детальное обсуждение самих методов — в [35].

Возможности метода молекулярной статистики проиллюстрированы данными таблицы, в которой представлены расчетные и экспериментальные величины энергий образования анти-френкелевских дефектов в различных кристаллах.

Рассчитанные ($U_{\text{расч}}$) и экспериментальные ($U_{\text{эксп}}$) энергии образования анти-френкелевских дефектов в СИП [36]

Кристалл	$U_{\text{расч}}$ эВ	$U_{\text{эксп}}$ эВ
CaF ₂	2,75	2,7
SrF ₂	2,38	2,5
BaF ₂	1,98	1,91
UO ₂	5,47	5,1

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Catlow C.R.A., Dixon M., Mackrodt W.C. // Computer simulation solids. Lecture notes in physics / Eds C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt Berlin, 1982 Vol 166 P 67
- 2 Gillian M.J. // Phil Mag Pt A. 1981 Vol 43 P 30
- 3 Mott N.F., Littleton M.J. // Trans Faraday Soc 1938 Vol 34 P 485
- 4 Lidiard A.B., Norgett M.J. // Computational solid state physics / Ed F. Herman, N.W. Dolton, T.R. Kochler New York, 1972 P 385
- 5 Catlow R.C.A. // J Physique Coll C6 1998 Vol 41 C 6
- 6 Norgett M.J., Fletcher R. // J Phys Chem 1970 Vol 3 P 190
- 7 Norgett M.J. // J Phys Chem 1971 Vol 4 P 298
- 8 Fletcher R., Reeves C.M. // Computer J 1964 Vol 7 P 149
- 9 Parker S.C., Price G.D. // Phys Chem Mineral 1984 Vol 10 P 209
- 10 Sanders M.J., Leslie M., Catlow C.R.A. // J Chem. Soc Chem Commun. 1984 N 19 P 1271
- 11 Taylor R. // Computer simulation of condensed matter Proc NATO ARW Amsterdam, 1985 P 103
- 12 Singh R. // Rev Mod Phys 1982 Vol 12 P 358
- 13 Barker J.A. // Rare gas solids / Eds M.L. Klein, J.A. Venables London, 1976 Ch 4 P 212
- 14 Price S.L. // Phil Mag B 1996 Vol 73 P 95
- 15 Willock D.J. // Phil Mag B 1996 Vol 27 P 127
- 16 Heusinger B. // Computer simulation of condensed matter Proc NATO ARW Amsterdam, 1985 P 196
- 17 Xantheas S.S. // Phil Mag B 1996 Vol 27 P 107
- 18 Stone A.G. // Mol Phys 1978 Vol 36 P 1006
- 19 Colbourn E.A., Kendrick J., Mackrodt W.C. // Phil Mag B 1986 Vol 46 P 344
- 20 Mayer J.E. // J Chem Phys 1933 Vol 1 P 270
- 21 Andzelm J., Diela L. // J Phys C 1977 Vol 10 P 2269
- 22 Lyddene S.M.P., Herzfeld M. // Phys Rev 1958 Vol 54 P 211
- 23 Faux I.D. // J Phys Chem 1974 Vol 4 P 211
- 24 Catlow C.R.A., Dixon M. // Computer simulation of solids. Lecture notes in physics / Eds C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt Berlin, 1982 Vol 166 P 57
- 25 Weimer S.J., Kollman P.A., Case P.A. et al. // J Amer Chem Soc 1984 Vol 106 P 765
- 26 Rugins R. // Computer simulation of condensed matter Proc NATO ARW Amsterdam, 1985 P 234
- 27 Cormack A.N. // Solid State Ionics 1983 Vol 8 P 187
- 28 Gale G.D. // Phil Mag B 1996 Vol 27 P 3
- 29 Gordon R.G., Kim Y.S. // J Chem Phys 1972 Vol 56 P 3122
- 30 Tossell J.A. // Amer Mineral 1977 Vol 62 P 136
- 31 Mackrodt W.C., Stewart R.F. // J Phys Chem 1979 Vol 12 P 431
- 32 Mackrodt W.C., Stewart R.F. // Ibid P 5015
- 33 Mackrodt W.C., Stewart R.F., Campbell J.C., Hillier I.M. // J Physique C 1980 Vol 7 P 64
- 34 Saul P., Catlow C.R.A., Kendrick J. // Phil Mag B 1985 Vol 51 P 107
- 35 Clementini E., Corongin G., Detrich J. et al. // Computer simulation of condensed matter Proc NATO ARW Amsterdam, 1985 P 74
- 36 Hagemuller P. // Inorganic solid fluorides chemistry and physics / Ed P. Hagemuller Orlando, 1985 P 346

Глава IV

КАТИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ

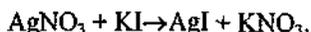
§1. Серебропроводящие твердые электролиты

1.1. Иодид серебра

Как отмечалось в гл. I, большинство ионных кристаллов обладает низкой электролитической проводимостью: например, для низкотемпературной фазы иодистого серебра $\sigma \approx 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. Однако ионная проводимость высокотемпературной α -фазы иодистого серебра (температура фазового перехода $T = 147^\circ\text{C}$) возрастает скачкообразно до $\sigma = 1,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и сравнима с электропроводностью концентрированных жидких электролитов (рис. IV.1.1.1). Иодистое серебро, имеющее простой химический состав и не очень сложную кристаллическую структуру, может служить модельным кристаллом при рассмотрении явления суперионной проводимости [1]. Поэтому представим более подробное описание характеристик и свойств AgI.

Синтез AgI

Для синтеза иодистого серебра может быть использована простая обменная реакция водных растворов AgNO_3 и KI [2]



Особо чистый мелкокристаллический порошок AgI (с содержанием примесей ниже 0,05 ppm) был получен [3] в результате обработки чистого металлического серебра в парах I_2 при температуре выше температуры плавления AgI ($T_{\text{пл}} = 555^\circ\text{C}$). Синтезированный материал состоял из смеси кубической (приблизительно 20%) и гексагональной (около 80%) модификаций. Очистка AgI от примесей происходила [4] путем вакуумной дистилляции и зонной плавки. Кроме того, Загородневым с соавторами [5] была показана эффективность очистки иодида серебра методом зонной плавки с применением эвтектических смесей AgI—RbI и AgI—KI.

Для проведения прецизионных структурных и электрофизических экспериментов необходимо наличие монокристаллических образцов, поэтому для выращивания кристаллов AgI были использованы различные методы.

Наличие фазового перехода в AgI при относительно низких температурах ($T_{\text{пер}} = 147^\circ\text{C}$) делает практически невозможным использование расплавных методик для выращивания монокристаллов. Это связано с тем, что фазовый переход сопровождается значительным изменением объема элементарной ячейки (на 5,4%), приводящим к растрескиванию кристалла при его охлаждении. Поэтому для получения монокристаллов применяли методы низкотемпературной кристаллизации из растворов или гелей.

Основы выращивания кристаллов AgI из водных растворов в системах AgI—KI (или NI)— H_2O были описаны выше (см. § 3 гл. II).

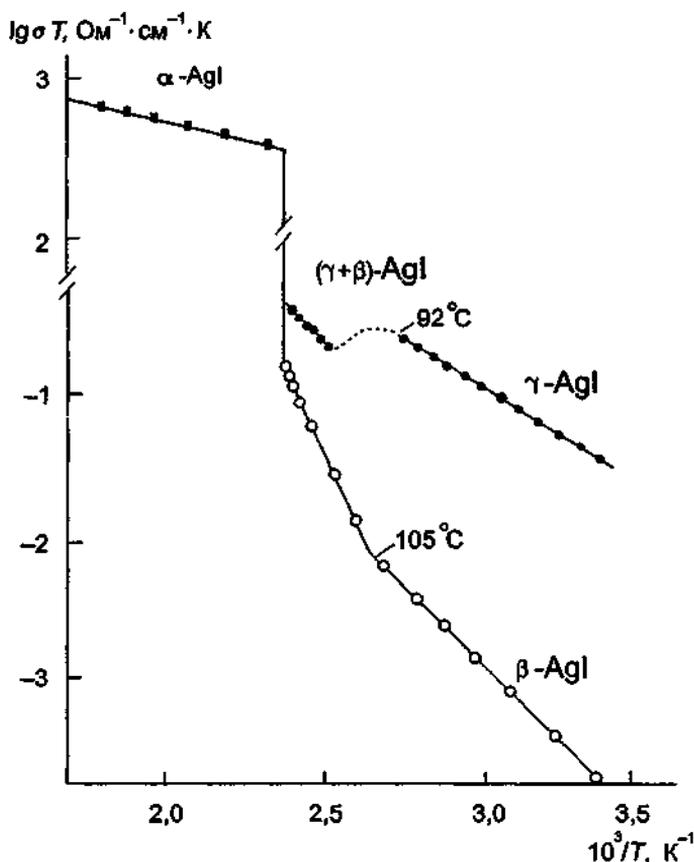


Рис. IV.1.1.1. Температурная зависимость проводимости нодистого серебра.

Каждый вариант создания пересыщения в растворе требует особой аппаратуры: это однокамерная ростовая ячейка с тонким стеклянным стержнем в ее верхней центральной части [6] или вставленные одна в другую стеклянные емкости, связанные общей пористой мембраной, расположенной в нижней части внутреннего сосуда [7]. В последнем случае скорость роста регулируется гидростатическим давлением (за счет разности высот раствора во внутреннем и внешнем сосудах) или пористостью мембраны. Как правило, для выращивания кристаллов используются насыщенные растворы AgI и KI с мольным соотношением KI:AgI от 1,5:1 до 6:1 [8].

Получаемые кристаллы относятся к β -фазе и имеют призматический габитус, размер вдоль оси c до 20 мм при поперечном сечении порядка 2 мм [6], длительность эксперимента 8 недель. Скорость роста выше при применении донной мембраны [7]: при исходных концентрациях KI 5,75 моль/л и AgI 3,25 моль/л за 2–3 недели выросли кристаллы с поперечным размером 5 мм при той же длине (до 20 мм).

Для разработки аппаратуры и методики выращивания кристаллов AgI из раствора использовали [9] температурную зависимость растворимости AgI в KI. Ростовая аппаратура, аналогичная показанной на рис. III.3.1, состояла из двух камер, в которых содержался на-

сыщенный по AgI раствор KI при разных температурах (23 и 40°C). Сосуды сообщаются между собой через горизонтальные трубки. В результате циркуляции насыщенный раствор, поступающий из камеры с более низкой температурой, становится пересыщенным в камере с температурой 40°C , что и обеспечивает необходимое для роста кристаллов пересыщение. Оптимальная скорость конвекции 2 мм/с. Скорость роста выше, чем достигнутая в работе [6]: на стенках сосуда с более высокой температурой за 3 недели выращены призматические кристаллы длиной 6 мм и сечением 8 мм.

В рассмотренных выше работах использовали низкотемпературные методы кристаллизации, поэтому монокристаллы имели структуру устойчивой при этих условиях β -модификации; следов кубической низкотемпературной γ -фазы (сосуществующей с β -фазой) не обнаружено. Отметим, что γ -фаза с гранецентрированной кубической решеткой может быть получена из β -фазы при приложении гидростатического давления 10–20 бар при комнатной температуре [10].

Для стабилизации суперионной α -фазы авторы [9, 11] производили термическую обработку образцов при температуре, на 100°C превышающей температуру фазового перехода. Термообработке подвергали спайные сколы кристаллов β -фазы, размещаемые на металлической пластине, через которую осуществляли тщательно контролируемый нагрев кристаллов: поток тепла шел вдоль гексагональной оси c . Как было показано в [9], соотношения между основными кристаллографическими направлениями α - и β -фаз следующие:

$$\beta[0001] = \alpha[011], \beta[2110] = \alpha[100], \beta[0110] = \alpha[01\bar{1}].$$

При β - α -переходе постоянная решетки вдоль оси c изменяется очень незначительно (от 4,50 до 5,05 Å), поэтому растрескивание кристалла не происходит.

Выращивание монокристаллов AgI может проводиться в кислых гелях. На рис. IV.1.1, 2 схематично показан процесс образования AgI в гелях, который включает диффузию сме-

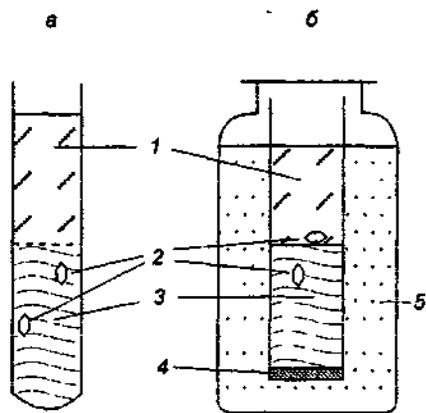


Рис IV 1 1 2 Схема кристаллизаторов для выращивания монокристаллов β - AgI в кислых гелях (по данным [12])
 а — ампульный кристаллизатор, б — кристаллизатор с фильтром, 1 — раствор AgI-NI(KI) , 2 — кристаллы AgI , 3 — силикагель с NI(KI) , 4 — стеклянный фильтр, 5 — вода

шанных растворов AgI-NI в гель на основе метасиликата натрия, иодида калия и уксусной кислоты (либо HI), диссоциацию комплексов AgI-NI в геле, зарождение и рост кристаллов AgI на границе раздела или в геле. Сури с соавторами [12] приводят следующие параметры эксперимента: состав геля включает 488 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1 л H_2O ($\rho = 1,06 \text{ г/см}$, $\text{pH } 7,2 \text{ мл } 2\text{M NI}$); в состав раствора входит 40 г AgI , 100 мл 57%-ной NI . При температуре 45°C длительность опыта составляет 3–8 недель в отсутствие света. Разбавление раствора достигали удалением через каждые 5 суток 5 мл раствора и добавлением 5 мл H_2O . В результате эксперимента прозрачные гексагональные пластинки и пирамиды высотой до 5 мм и 5 мм в

поперечнике вырастали в геле за 8 недель. Они характеризовались плотностью дислокаций порядка 10^6 см^{-2} . Аналогичным способом в [13] были получены гексагональные пластины $\beta\text{-AgI}$ толщиной до 0,15 мм с желтоватой окраской.

Монокристаллы $\beta\text{-AgI}$ также были выращены [14] и достаточно редко встречающимся методом электрокристаллизации, который был описан в гл. II.

Отметим, что в [15, 16] сообщалось о синтезе монокристаллов $\alpha\text{-AgI}$ из расплава методом Бриджмена: кристаллизация велась на воздухе, и специальная печь была смонтирована на столике кристаллодержателя нейтронного дифрактометра [16]. Подробности оформления метода не сообщаются, однако температура образца все время поддерживалась выше 200°C , т.е. кристалл оставался в α -фазе.

Ионная проводимость

Высокая ионная проводимость AgI была обнаружена еще в 1914 г. Тубандтом и Лоренцем [17]. Наиболее интересные особенности температурного поведения σ , заключаются в следующем [17, 18]: при $\beta\text{-}\alpha$ -переходе электропроводность скачком возрастает в 10^5 раз, и наоборот, в точке плавления ($T_{\text{пл}} = 558^\circ\text{C}$) проводимость расплава уменьшается примерно на 12% (рис. IV.1.1.3, а). При 147°C величина $\sigma_i = 1,3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а энергия активации проводимости составляет 0,05–0,1 эВ (табл. 1), в то время как электронная составляющая проводимости на 7 порядков меньше ионной.

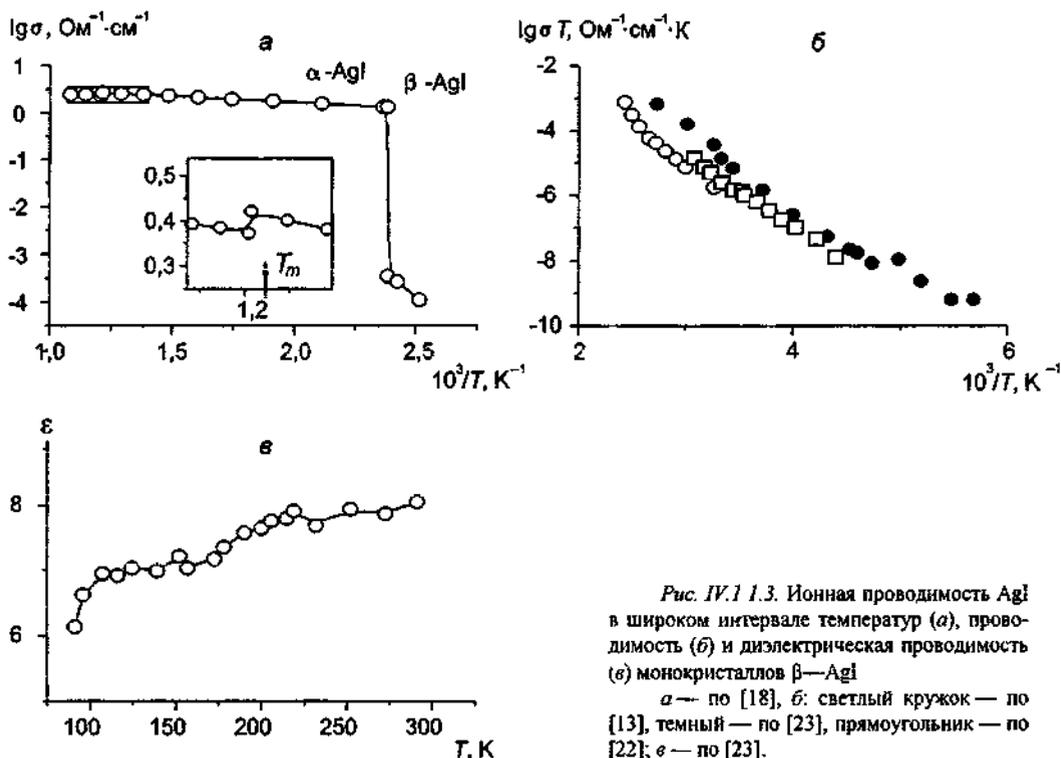


Рис. IV.1.1.3. Ионная проводимость AgI в широком интервале температур (а), проводимость (б) и диэлектрическая проводимость (в) монокристаллов $\beta\text{-AgI}$

а — по [18], б: светлый кружок — по [13], темный — по [23], прямоугольник — по [22]; в — по [23].

Таблица 1. Транспортные свойства AgI

Фаза (температурный диапазон, К)	Транспортные уравнения ([σ] = Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ ; [Θ] = мВ/К, [D] = см ² /с)	Прим.	Литература
495 < T < 800	$\sigma = 5,493 \exp(-0,051/kT)$		[18]
420 < T < 600	$\sigma T = 8,2 \cdot 10^3 \exp(-0,098/kT)$		[17]
	$\sigma T = 8 \cdot 10^3 \exp(-0,098/kT)$		[24]
253 < T < 323	$\sigma T = 7,86 \cdot 10^7 \exp(-0,73/kT)$	c	[22]
173 < T < 253	$\sigma T = 14 \exp(-0,41/kT)$	c	[22]
293 < T < 348	$\sigma T = 4,12 \cdot 10^5 \exp(-0,58/kT)$	⊥ c	[22]
223 < T < 293	$\sigma T = 1,6 \cdot 10^2 \exp(-0,38/kT)$	⊥ c	[22]
320 < T < 360	$\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,56/kT)$		[23]
473 < T < 773	$D = 16,62 \cdot 10^{-5} \exp(-0,095/kT)$		[70]
419 < T < 573	$-\Theta = 0,052 \cdot (10^3/T) + 0,531$		[76]
419 < T < 828	$-\Theta = 0,06 \cdot (10^3/T) + 0,52$		[73]
420 < T < 825	$-\Theta = 0,125 \cdot (10^3/T) + 0,37$		[74]
420 < T < 485	$-\Theta = 0,05 \cdot (10^3/T) + \text{const}$		[79]

Как известно, при комнатной температуре и нормальном давлении существуют две фазы AgI: β - со структурой вюрцита и γ - со структурой сфалерита, причем последняя фаза — метастабильная [19, 20].

Ионная проводимость β -фазы иодистого серебра в точке фазового перехода не очень велика (приблизительно 10^{-3} Ом⁻¹·см⁻¹) [20, 21], поэтому лишь кратко опишем поведение электропроводности β -фазы при низких температурах.

Экспериментальные исследования последних лет были проведены [22, 23] на монокристаллических образцах β -фазы как вдоль гексагональной оси *c*, так и в перпендикулярных к ней направлениях. Температурные зависимости проводимости, измеренной вдоль оси *c*, показаны на рис. IV.1.1.3,б. Энергия активации проводимости $E_{\sigma T} = 0,56$ эВ [23], т.е. ниже значений $E_{\sigma T}$, полученных другими авторами (табл. 1). Аномальное поведение σ наблюдается при 40 и 200 К, в то время как диэлектрическая проницаемость показывает аномальное поведение в районе 160–220 К (рис. IV.1.1.3,в). Йошикадо с соавторами [23] связывают наблюдаемые эффекты с упорядочением дефектов по Френкелю.

Влияние давления на электропроводность AgI было изучено в [24–27]. Проводимость слегка уменьшается при увеличении давления (примерно на 1% при изменении давления на 0,1 ГПа), а энергия активации проводимости в α -фазе постоянна и равна 0,098 эВ вплоть до давлений 0,5 ГПа. Зависящие от температуры величины миграционных объемов ΔV_m приведены в табл. 2.

Таблица 2. Величины миграционного объема ΔV_m для α -AgI

T, К	ΔV_m	Литература
435	0,56	[25]
501	0,65	
556	0,5	
623	0,8	
460	0,77	[24]
523	0,85	
593	0,92	

Температура β - α -перехода зависит от приложенного давления [25, 26] и хорошо описывается линейной зависимостью [25]

$$T_{\text{пер}} = 420,7 - 15,66 P,$$

T — в градусах Кельвина, P — в килобарах.

Поскольку переход в суперинное состояние является переходом 1-го рода, то зависимость температуры перехода $T_{\text{пер}}$ от давления описывается соотношением Клапейрона—Клаузиуса [28]

$$dT_{\text{пер}}/dP = (V_{\beta} - V_{\alpha}) / (S_{\beta} - S_{\alpha}), \quad (1)$$

где $V_{\beta,\alpha}$ и $S_{\beta,\alpha}$ — удельные объемы и энтропии α - и β -фаз. Выражение (1) можно записать, воспользовавшись значениями изотермической сжимаемости $K_{\beta,\alpha}$:

$$dT_{\text{пер}}/dP = [(V_{\beta}^0 - V_{\alpha}^0) - V_{\beta}(K_{\beta} - K_{\alpha})P] / (S_{\beta} - S_{\alpha}),$$

здесь $V_{\alpha,\beta}^0$ — значения удельных объемов при давлении P_0 , принятом за исходное. Линейная зависимость $T_{\text{пер}}(P)$ будет наблюдаться в случае, если различия между K_{α} и K_{β} невелики.

При высоких давлениях в AgI появляется дополнительная, так называемая промежуточная, фаза, существующая в узком диапазоне давлений и температур. Кроме нее, в AgI была обнаружена [27] гранецентрированная кубическая фаза со структурой NaCl, стабильная при комнатной температуре и давлениях от 0,38 до 10 ГПа. Последняя фаза также имеет высокую ионную проводимость (приблизительно $1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), лишь ненамного уступающую электропроводности α -фазы иодистого серебра.

Кристаллическая структура

Среди многих СИП α -фаза иодистого серебра имеет простейшую кристаллическую структуру: ионы иода образуют кубическую объемно-центрированную решетку (пр.гр. $\text{Im}\bar{3}m$, $a = 5,062 \text{ \AA}$ при 180°C [11, 29]) (рис. IV.1.1.4). Основная особенность кристаллической структуры α -AgI (и большого числа ТЭЛ в целом*) заключена в пространственном

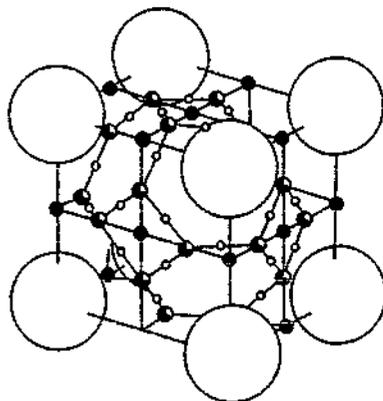


Рис IV 1 1 4 Кристаллическая структура суперинной α -фазы AgI

Большие сферы обозначают ионы I, малые сферы — катионы Ag: ● — в позиции 6b, ● — 12d, ○ — 24h

распределении второго сорта атомов; оказывается, что для двух катионов Ag^+ в решетке существуют 42 возможных положения. Эти положения, объединенные в три типа позиций

* Отметим, что к этому же структурному типу относятся и другие соединения высокотемпературные фазы α - Ag_2S , α - Ag_2Se , α - CuBr и α - Ag_3SI

(12d — тетраэдрических, 24h — тригональных и 6b — октаэдрических положений) (табл. 3) кристаллографически (и энергетически) неэквивалентны, потому катионы серебра занимают их с разной вероятностью. Впервые это обстоятельство было отмечено еще в 1934 г. Штроком [30]. Затем распределение Ag^+ в AgI было детально изучено с использованием методов рентгено- и нейтронной дифракции на поли- и монокристаллических образцах. (Укажем, что большие тепловые колебания атомов серебра (среднеквадратичные смещения составляют около 0,4 Å при 255°C [29]) приводят к сильному размытию брэгговских отражений, что затрудняет анализ экспериментальных результатов) Различные модели распределения катионов серебра приведены на рис. IV.1 1.5.

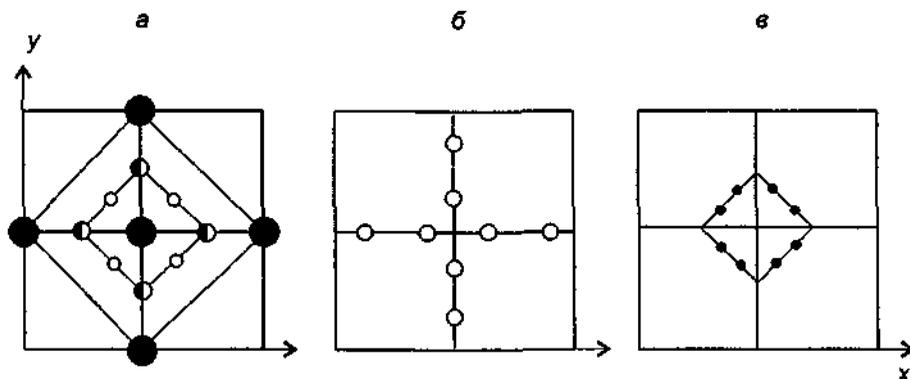


Рис IV 1 1 5 Модели распределения позиций катионов серебра в α -AgI (проекция на плоскость x - y)

a — по Строку [30] \bullet — 12d-позиции с координатами $(1/4 \ 0 \ 1/2)$, \circ — 24h-позиции с координатами $(3/8 \ 0 \ 3/8)$, \bullet — 6b-позиции с координатами $(1/2 \ 0 \ 0)$, *б* — по Бюхнеру [31] \circ — 24g-позиции с координатами $(x \ 0 \ 1/2)$, $x \approx 0,193$, *в* — по Бойсу [32,33] \bullet — 48j-позиции с координатами $(x \ y \ 0)$, $x \approx 0,258$, $y \approx 0,482$

Таблица 3 Возможные типы позиций катионов Ag^+ для α -фазы AgI

Тип позиции	Точечная симметрия	Координаты	Координационное число	Тип полиэдра	Длина связи Ag—I, Å
6b	4/mmm	$(0,5 \ 0,5 \ 0)$	6	Октаэдр	2,52
12d	42m	$+(0,5 \ 0,25 \ 0)$	4	Искаж тетраэдр	2,81
24h	mm	$+(xx0 \ xx0)$ $x = 3/8$	3	Треугол пирамида	2,67

Работы последних лет [31–37] дают основания считать, что ионы серебра находятся в тетраэдрических 12d-позициях, сформированных анионной подрешеткой. Анионные тетраэдры имеют общие грани и потому образуют сеть каналов для движения катионов серебра. Позиции 24h оказываются в центрах этих общих граней и также принимают участие в конструировании каналов проводимости. Предложенные направления [110] для движения Ag^+ согласуются с направлениями длинных осей эллипсоидов тепловых колебаний [34]

Данные EXAFS показали [32–40], что катионы действительно слегка смещены в направлениях [110] от идеальных 12d-позиций (от центра тетраэдров к граням). Такое смещение возможно вследствие движения катионов через грани соседних тетраэдров. При этом и анионная подрешетка оказывается деформированной из-за ангармоничности тепловых колебаний. Эксперименты по диффузному рентгеновскому и нейтронному рассеянию [41–43] также указывают как на структурное разупорядочение Ag^+ , так и на аномально сильные тепловые колебания атомов. Полученные результаты хорошо согласуются с моделью Бойса [32, 33], учитывающей распределение катионов по 48j-позициям вокруг 12d-позиций (рис. IV.1.1.5). Отметим, что при этом рассматривается случай изотропных тепловых колебаний в противоположность модели с распределением катионов в 12d-местах с сильно асимметричными и ангармоничными тепловыми колебаниями.

Наконец, укажем на существование “эффекта памяти” в $\alpha\text{-AgI}$ [10, 44], заключающегося в том, что кристалл иодистого серебра, нагретый до 170°C (т.е. находящийся в α -фазе), “помнит” исходную фазу. При охлаждении кристалл “возвращается” в β - или γ -фазу, в которой он был до нагрева.

Берли объяснил [10] наблюдаемый эффект тем, что ионы серебра в γ -фазе AgI занимают преимущественно тетраэдрические узлы и остаются в них и после нагрева выше 147°C , а при переходе из β - в α -фазу занятыми оказываются тригональные позиции. Такое предпочтение является как бы “памятью” о типе симметрии исходной низкотемпературной фазы, и при охлаждении кристалл “помнит” о своей начальной фазе.

Другое объяснение “эффекта памяти” дано в недавней работе Маскаски [44], который показал, что чистый $\beta\text{-AgI}$ переходит в α -фазу при 162°C (а не при 147°C). Наличие в образце микрозерен γ -фазы или кристаллических дефектов приводит к заметному понижению температуры перехода, поскольку эти дефекты являются центрами зарождения α -фазы. Поэтому “эффект памяти” связан с неоднородностью (и неоднородностью) системы и не является внутренней характеристикой соединения.

Иодистое серебро имеет две низкотемпературные β - и γ -фазы; кинетика и механизм перехода между фазами были изучены в [45, 46], а рис. IV.1.1.6 иллюстрирует перестройки

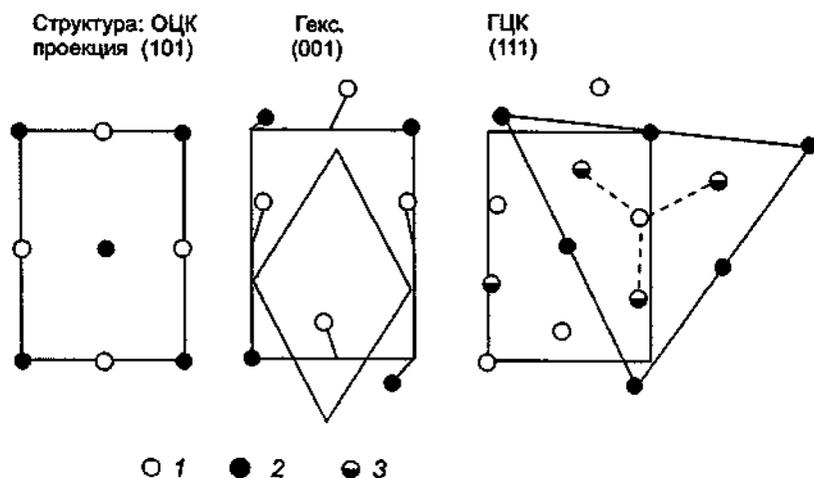


Рис IV.1.1.6. Требуемые сдвиги атомов иода для осуществления фазовых переходов $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$

1–3 — атомы в слоях А, В и С соответственно (по данным[46])

атомов при фазовых переходах. Гексагональная β -фаза AgI имеет структуру цинковой обманки (пр. гр. $R\bar{6}/3m\bar{c}$), и даже при относительно низких температурах наблюдается сильный ангармонизм тепловых колебаний Ag^+ , как и в α -фазе. Кроме того, катионы Ag^+ находятся в полностью упорядоченном состоянии (при $23^\circ C$ в β -фазе AgI в октаэдрических положениях находится не более 4% ионов серебра [36]), поэтому при движении катионы должны перейти из тетраэдра, образованного атомами иода, в цепочку пустых октаэдров, вытянутых вдоль гексагональной оси c (рис. IV.1.1.7). Особенности кристаллической структуры β -фазы были рассмотрены в [32, 33, 47–50].

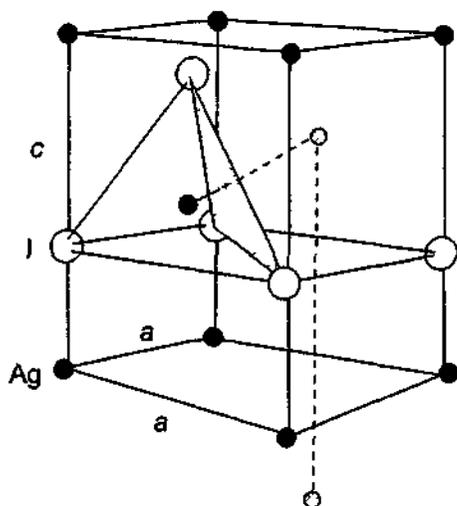


Рис IV.1.1.7 Кристаллическая структура β -AgI

Пунктиром показано возможное перемещение катиона Ag^+ из тетраэдрической позиции в вакантную октаэдрическую с последующим перескоком вдоль оси c

Термодинамика

Как уже отмечалось, для ТЭЛ высокая ионная проводимость обусловлена процессами разупорядочения одной из подрешеток кристалла, что находит свое отражение в изменении термодинамических характеристик материала.

При фазовом β - α -переходе в AgI происходят изменения как в катионной, так и в анионной подрешетке. Результаты исследования фононного спектра кристалла свидетельствуют [50], что перестройка иодной подрешетки требует небольших энергетических затрат. Это следует из существования низколежащей (приблизительно 2 мэВ) ветви фононного спектра β -AgI, которая исчезает в α -фазе. Данная мода может рассматриваться как “мягкая” для развития фазового перехода, но ее температурная зависимость не проявляется из-за ярко выраженной природы перехода 1-го рода. Длинноволновые фононы моды могут задавать такое смещение ионов иода, которое необходимо для перестройки β -фазы в α -фазу, как показано на рис. IV.1.1.8, и, кроме того, они будут способствовать прыжкам ионов серебра в большие междоузельные объемы β -AgI. Таким образом, основным фактором, определяющим термодинамику фазового α - β -перехода в AgI, является разупорядочение катионной подрешетки (теоретические расчеты, подтверждающие этот тезис, рассмотрены в разделе, посвященном микроскопическим моделям проводимости, в т. II).

Несмотря на достаточно детальные исследования [52–60] теплоемкости AgI в очень широком диапазоне температур, целый ряд моментов до сих пор требует дальнейших работ.

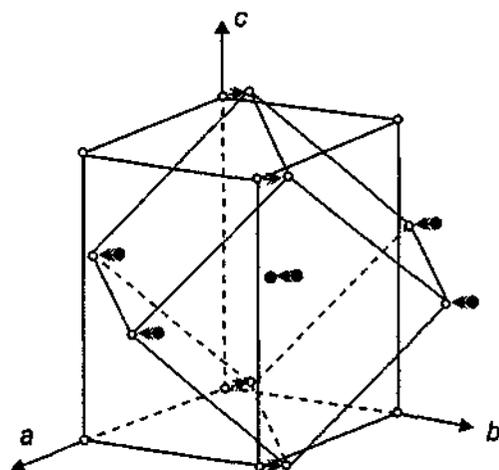


Рис IV 118 Перестройка иодной решетки AgI при переходе из гексагональной β -фазы в кубическую высокотемпературную α -фазу за счет низколежащей моды фононного спектра [51]

Типичная кривая $C_p(T)$ показана на рис. IV 1.1.9. Видно, что при 147°C наблюдается λ -тип аномалии, связанный с β - α -переходом, а изменение теплоемкости при 555°C отвечает плавлению кристалла. Ниже температуры β - α -перехода наблюдается превышение C_p над экстраполированными низкотемпературными значениями (рис. IV.1.1.9), которое иногда

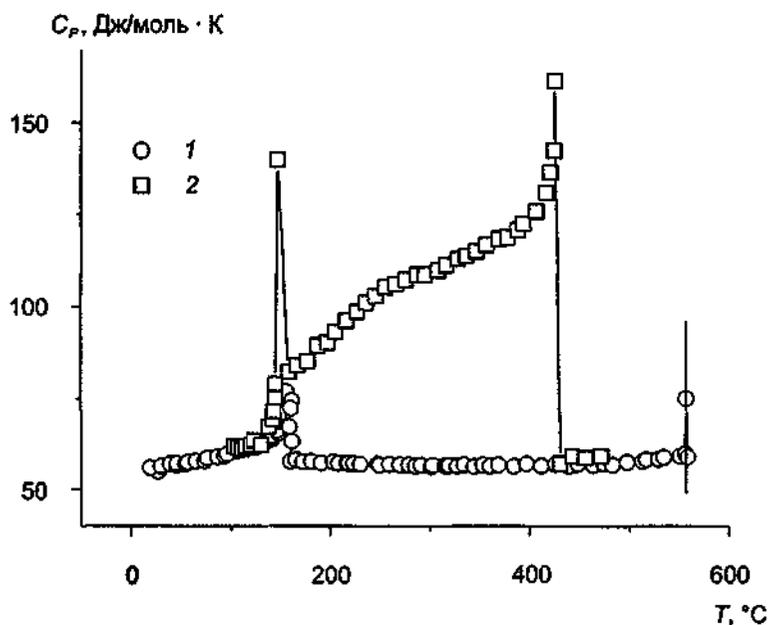


Рис IV 119 Теплоемкость AgI
1 — по [52], 2 — по [53–57]

связывают с началом катионного разупорядочения [52]. Степень разупорядочения катионов в β -фазе мала, и основное разупорядочение катионов происходит при β - α -переходе, и теп-

лота перехода по данным разных авторов варьируется от 5,8 до 8,3 кДж/моль. Теплота β - α перехода была также определена [61] из низкотемпературных зависимостей ЭДС ячейки $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{I}_2$ и составляла $\Delta Q = 5,4$ кДж/моль, что согласуется с рассмотренными выше результатами.

В α -фазе теплоемкость по данным [52] почти не изменяется с температурой, что указывает на отсутствие дальнейшего разупорядочения подрешетки серебра. Величина C_p превышает величину решеточной теплоемкости ($6R$) лишь на 15%. Небольшое уменьшение теплоемкости сразу после осуществления фазового перехода свидетельствует о разрушении ближнего порядка [59]. Нарушение ближнего порядка согласуется с данными по "эффекту памяти" (см. выше), который наблюдается в этой же температурной области. Возрастание C_p выше 427°C связано, очевидно, с образованием дефектов в анионной подрешетке.

Данные Перро и Флетчера [53–57] указывают, что для строго стехиометрического кристалла в α -фазе поведение теплоемкости имеет аномальный характер: C_p возрастает от 18 кал/моль·К при 150°C до 26 кал/моль·К при 400°C. Для кристаллов же с отклонениями от стехиометрии теплоемкость ведет себя обычным образом, как описано выше. Эти авторы указывают на наличие еще одного фазового перехода при 430°C, существование которого подвергается сомнению другими исследователями. Однако недавно Варгас с соавторами [60] вновь указал, что в кристаллах, подвергнутых термообработке в α -фазе при 277°C, наблюдается аномалия теплоемкости при 427°C.

Еще один низкотемпературный фазовый переход в AgI был обнаружен при 150 К [62]. Энтальпия перехода очень мала, зависит от тепловой предыстории образца и составляет 1,5–13 Дж/моль. По мнению авторов [62], низкотемпературная аномалия C_p связана с переходом из β - (или γ -) фазы в промежуточную фазу, существующую при высоких давлениях [24]. Возможно, закалка образцов AgI приводит к значительным внутренним напряжениям в отдельных кристаллитах, которые переходят в фазу, существующую при высоких давлениях. (Проблема существования фазовых переходов в гексагональной фазе AgI обсуждалась недавно Варгасом с соавторами [63, 64], которые указывали на наличие аномалий теплоемкости при $T \sim 60$ и $T \sim 220$ К.)

Температуры Дебая для β -AgI были получены из измерений теплоемкости при сверхнизких температурах 1,8–20 К [65, 66].

Коэффициент линейного расширения α -AgI был определен [67] из dilatометрических измерений в диапазоне 170–500°C и описывается соотношением $\alpha = (2,607 + 0,00182T) \cdot 10^{-5}$ (где T — температура, град. Цельсия).

Процессы переноса

Для непосредственного измерения подвижности ионов в α -AgI был изучен эффект Холла с использованием как переменного [68], так и постоянного магнитного поля [69]. Величина холловской подвижности катионов серебра составляла $\mu_H = (0,5-1) \cdot 10^{-3}$ см²/Вс, что согласуется с дрейфовой подвижностью Ag^+ в электрическом поле ($\mu_E = 0,4 \cdot 10^{-3}$ см²/Вс — определяется из измерений проводимости в предположении, что все катионы серебра принимают участие в переносе заряда).

Высокая подвижность Ag^+ в α -фазе сказывается при изучении не только электропроводности, но также и диффузии, и термоэлектрических свойств. В случае некоррелированного движения заряженных частиц (см. гл. III) проводимость и коэффициент диффузии D^* связаны соотношением Нернста—Эйнштейна

$$D^* = \sigma kT/nq^2,$$

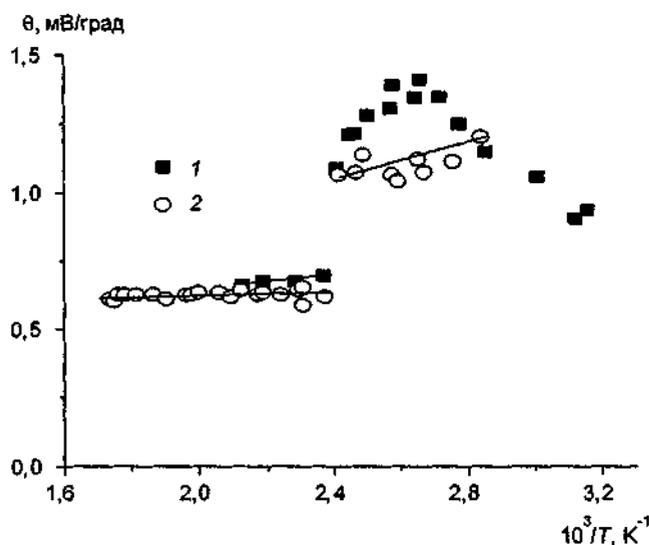


Рис IV.1.10 ТермоЭДС чистого серебра
1 — по данным [76], 2 — по данным [70]

где n — концентрация частиц с зарядом q . В случае коррелированного движения выполняется уравнение

$$D^* = H_R \sigma kT / nq^2,$$

где H_R — коэффициент Хейвена (корреляционный множитель).

Изучение самодиффузии Ag^+ проводилось методом радиоактивных меток [70]; в диапазоне от 200 до 500°C коэффициент диффузии (в $\text{см}^2/\text{с}$) описывается выражением

$$D^* = 16,62 \cdot 10^{-5} \exp(-0,095/kT).$$

В табл. 4 приведены величины коэффициента Хейвена, найденные экспериментально [18, 70] и рассчитанные методом МК [71]. Поскольку $H_R < 1$ во всем температурном диапазоне, то это свидетельствует о кооперативном характере движения. Оказаки [72], рассматривая “гусеничный” механизм движения, получил значения корреляционного коэффициента 0,5–0,66, что близко к экспериментально найденному $H_R = 0,6$.

Таблица 4 Коэффициент Хейвена H_R для α -фазы AgI

T, K	H_R , эксп. [18,70]	H_R , рассч [71]
433	0,69	0,67
623	0,69	0,59
813	0,82	0,56

Термоэлектрические исследования AgI [73–79] указывают на скачкообразное изменение коэффициента термоЭДС при β - α -фазовом переходе (рис. IV.1.1.10); теплота переноса $Q^* = 0,05\text{--}0,12$ эВ (см. табл. 1) в суперионной фазе сравнима с энергией активации проводимости (0,051 эВ), что подтверждает выводы простейших моделей, предложенных для описания транспортных свойств AgI .

Теплопроводность AgI в области 120–500 К была изучена [80] на поликристаллических образцах.

Динамика ионной подрешетки

Проведенные исследования AgI указывают на разупорядочение подрешетки серебра, что приводит к движению Ag^+ в потенциальном рельефе, образованном жестким остовом из атомов иода. Мобильные катионы взаимодействуют между собой, что вызывает локальные флуктуации потенциала. Последние имеют величину порядка тепловой энергии (т.е. 0,05 эВ) и изменяются за очень короткие промежутки времени (около 10^{-12} с), сравнимые с периодом колебаний атомов в решетке. Именно поэтому движение катионов в течение короткого промежутка времени (много меньшего времени нахождения в своей структурной позиции (узле)) можно рассматривать как набор стохастически распределенных гармонических осцилляторов с сильным затуханием.

Такой взгляд находит подтверждение в результатах исследований частотной зависимости объемной проводимости α -AgI в диапазоне частот от нуля до 10^{12} Гц с использованием различных методик. В микроволновой области (8–40 ГГц) проводимость $\sigma(\omega)$ не зависит от частоты [81–83] и ее величина, около $1,2$ – $1,3$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, согласуется с проводимостью, измеренной на постоянном токе. (Найденная ранее Функе [84] аномалия $\sigma(\omega)$ при 20 ГГц обусловлена, как было затем показано в [85], поверхностными свойствами образца.)

Диэлектрическая постоянная AgI также не зависит от частоты вплоть до 40 ГГц [83], и ее температурная зависимость показана на рис. IV.1.1.11.

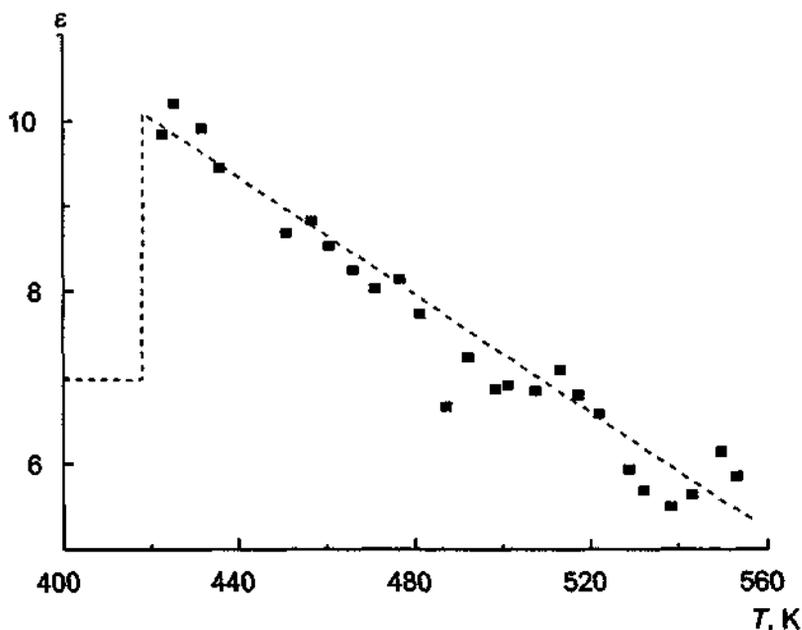


Рис. IV.1.1.11. Диэлектрическая проницаемость α -AgI (по данным [83]).

Использование техники ИК- и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), а также субмиллиметровой (СБММ) спектроскопии позволили расширить частотный диапа-

зон и получить [81–95] кривые частотной зависимости проводимости $\sigma(\omega)$, показанные на рис. IV.1.1.12. Сильный пик в окрестности 110 см^{-1} ($3,3 \cdot 10^{12}$ Гц) получен как в ИК-, так и КРС-экспериментах. Широкая аномалия около 18 см^{-1} ($5,4 \cdot 10^{11}$ Гц) отвечает низкоэнергетической моде 2 мэВ, речь о которой шла выше. Повышение температуры в α -фазе приводит к монотонному росту σ на всех частотах, который, однако, быстрее всего проявляется в статических условиях ($\nu = 0$), и поэтому при высоких температурах ниже $\nu \approx 30 \text{ см}^{-1}$ проводимость в α -AgI становится почти не зависящей от частоты.

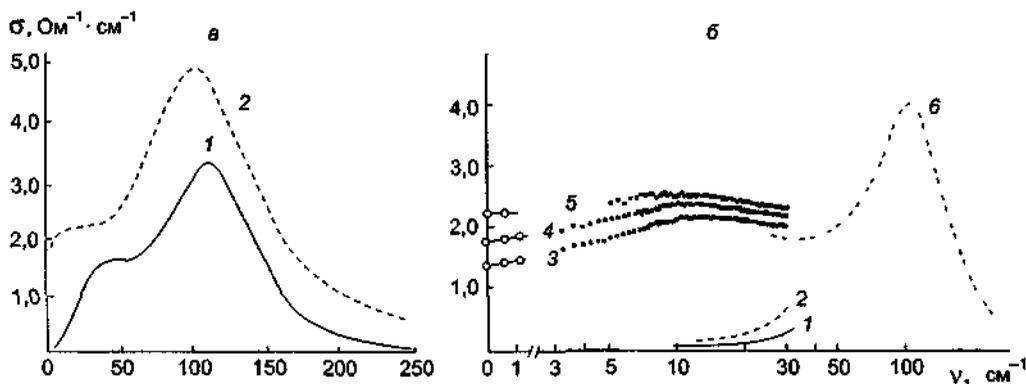


Рис. IV.1.1.12. Высоочастотная проводимость α -AgI (а) и СБММ-спектры [95] $\sigma(\nu)$ при разных температурах (б)

а 1 — из анализа спектров КР (149°C , по данным [88]), 2 — из анализа ИК-спектров (180°C , по данным [87]), б 1 — 296 K , 2 — 413 K , 3 — 427 K , 4 — 523 K , 5 — 630 K , кружки — СВЧ-данные [83–85] при соответствующих температурах, б — ИК-данные [87] при 533 K

В низкотемпературной фазе AgI имеет спектр, типичный для диэлектрика: на СБММ-участок спектра приходится низкочастотный склон лежащей в ИК-диапазоне линии поглощения [95]. С повышением температуры уменьшается скорость роста σ с частотой, что свидетельствует об уширении ИК-моды вблизи температуры перехода и, возможно, о некотором ее смягчении.

В целом полученные экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с прыжковой моделью независимых частиц [96] и более подробно будут обсуждаться в т. II.

Влияние замещений

Для иодистого серебра возможно провести примесное замещение как в катионной, так и анионной части.

Замещение Ag^+ на Cd^{2+} [97, 98] и Pb^{2+} [98–100] вызывает понижение температуры перехода в суперионное состояние на несколько десятков градусов ($T_{\beta-\alpha} = 125^\circ\text{C}$ для 2,5 мол.% CdI_2 и $T_{\beta-\alpha} = 100^\circ\text{C}$ для 5 мол.% PbI_2) и увеличение проводимости в β -фазе. К аналогичным эффектам приводит и замещение Γ^- на Br^- [101–107] или Cl^- [108]. Как отмечалось в работе [101], влияние концентрации замещенных атомов в иодной подрешетке на температуру β - α -перехода по своему проявлению аналогично действию давления, как это показано на рис. IV.1.1.13.

Возможное теоретическое объяснение влияния примесных замещений на температуру фазовых переходов было дано в работах [109, 110].

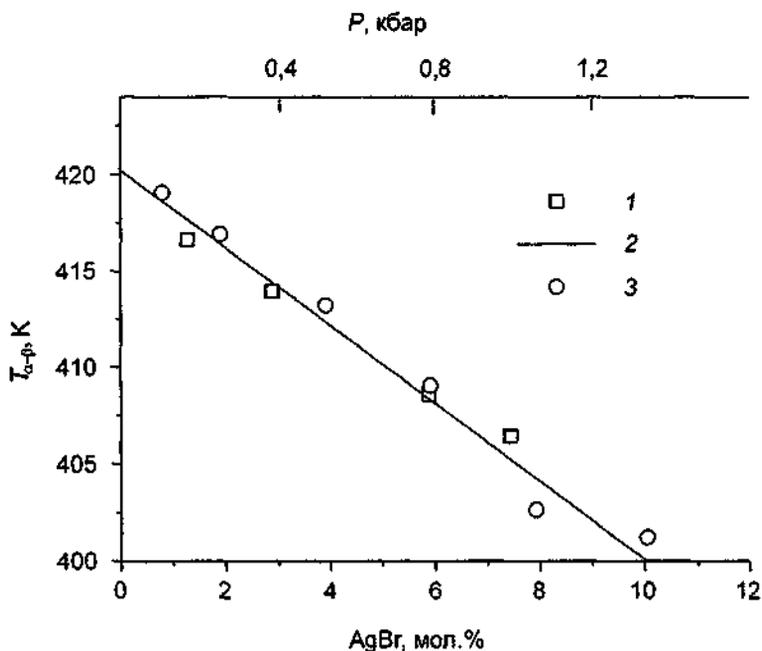


Рис IV 113 Изменение температуры α - β -перехода в AgI при наложении давления (1 — по данным [25], 2 — по данным [24]) и при замещении I \rightarrow Br (3 — по данным [98])

При замещении Ag^+ на Cu^+ в системе AgI—CuI образуются твердые растворы $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ во всем концентрационном диапазоне $0 < x < 1$ [111–116]. Проводимость α -фазы линейно уменьшается при увеличении концентрации ионов меди, а энергия активации имеет максимум (0,12 эВ) при концентрации 40 мол.% Cu^+ [116]. Следует подчеркнуть, что температура перехода возрастает при увеличении концентрации ионов меди и составляет $E_{\beta-\alpha} = 425^\circ\text{C}$ для $x = 0,6$. Такое отличие от других систем связано, в первую очередь, с тем, что в твердом растворе $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{I}$ оба сорта катионов принимают участие в процессах переноса: $t_{\text{Ag}^+} = 0,7$ при $x = 0,6$. Кроме того, энергии активации проводимости для Cu^+ и Ag^+ очень близки [117], потому можно считать, что оба типа катионов двигаются по одним и тем же каналам проводимости. В этом случае имеет место эффект коионной проводимости. Ионная проводимость тройных систем AgI—CuI—AgBr и AgI—CuI—KI была изучена в [118] и [119], а тройной системы AgI—PbI₂—CsI — в [120].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Физика суперионных проводников / Пер с англ, Под ред МБ Саламона Рига, 1982
- 2 Брауэр Г Руководство по препаративной неорганической химии М, 1956
- 3 Danew G V // J Cryst Res Technol 1981 Vol 16, N3 P 313
- 4 Загороднев В Н, Личкова Н В // Изв АН СССР Неорг материалы 1980 Т 16, № 4 С 655
- 5 Загороднев В Н, Корженков Ю В, Личкова Н В // Изв АН СССР Неорг материалы 1981 Т 17, № 9 С 1699
- 6 Cochrane G // J Appl Phys 1967 Vol 18 P 687
- 7 Varga M, Vannay L // Cryst Res Technol 1986 Vol 21, N1 P K1
- 8 Hills M E // J Cryst Growth 1970 Vol 7, N2 P 257
- 9 Mills D R, Perrot C M, Fletcher N H // J Cryst Growth 1970 Vol 6, N2 P 266
- 10 Burley G // Acta Cryst 1967 Vol 23, N1 P 1
- 11 Cava R J, Reidinger F, Wuensch B J // Solid State Commun 1977 Vol 24 P 41f

- 12 *Suri S K, Hensch H K, Faust J W, Jr* // *J Cryst Growth* 1970 Vol 7, N 2 P 277
- 13 *Gon H B* // *Phys Stat Sol (a)* 1986 Vol A94, N 1 P K61
- 14 *Baranek B, Fajovich R, Franco J J, Rerissnotti L* // *Solid State Ionics* 1981 Vol 3/4 P 301
- 15 *Funke K* // *Festkorperprobleme* 1980 Bd 20 S 1
- 16 *Sakuma T, Hoshino S* // *J Phys Soc Japan* 1993 Vol 62, N 6 P 2048
- 17 *Tubandt C, Lorenz E* // *Z Physik Chem* 1914 Bd 87 S 513
- 18 *Kvist A, Josefson A -M* // *Z Naturforsch* 1968 Bd 23a S 625
- 19 *Burley G* // *J Chem Phys* 1963 Vol 38, N 12 P 2807
- 20 *Takahashi T, Kawabara K, Yamamoto O* // *J Electrochem Soc* 1969 Vol 116, N 3 P 357
- 21 *Hoshino H, Makino S, Shinoji M* // *J Phys Chem Solids* 1974 Vol 35 P 667
- 22 *Govindacharyulu P A, Bose D N, Suri S K* // *J Phys Chem Solids* 1978 Vol 39 P 961
- 23 *Yoshikado S, Goto H, Murata T et al.* // *Solid State Ionics* 1995 Vol 79, N 1 P 124
- 24 *Mellander B -E* // *Phys Rev B* 1982 Vol 26, N 10 P 5886
- 25 *Allen P C, Lazarus D* // *Phys Rev B* 1978 Vol 17, N 4 P 1913
- 26 *Majumdar A J, Roy R* // *J Phys Chem* 1959 Vol 63, N 11 P 1858
- 27 *Keen D A, Hull S* // *J Phys Cond Matter* 1993 Vol 5, N 1 P 23
- 28 *Ландау Л Д, Лившиц Е М* *Статистическая физика*. М, 1964
- 29 *Wright A F, Fender B E F* // *J Phys C Solid State Phys* 1977 Vol 10, N 13 P 2261
- 30 *Strook L W* // *Z Physik Chem* 1934 Bd B25, N 1/2 S 441
- 31 *Buhrer W, Halg W* // *Helvetica Physica Acta* 1974 Vol 47, N 1 P 27
- 32 *Boyce J B, Hayes T M, Mikkelsen J C* // *Phys Rev Lett* 1977 Vol 38, N 23 P 1362
- 33 *Boyce J B, Hayes T M, Mikkelsen J C* // *Phys Rev B* 1981 Vol B23, N 6 P 2876
- 34 *Hoshino S, Sakuma T, Fujii Y* // *Solid State Commun* 1977 Vol 22, N 12 P 763
- 35 *Hoshino S, Sakuma T, Fujishita H, Shibata K* // *J Phys Soc Japan* 1983 Vol 52, N 4 P 1261
- 36 *Cava R J, Fleming R M, Rietman E A* // *Solid State Ionics* 1983 Vol 9/10, pt II P 1347
- 37 *Nield V M, Keen D A, Hayes W, McGrevey R L* // *Solid State Ionics* 1993 Vol 66, N 1 P 247
- 38 *Watanabe T, Ishizuka H, Kuramoto Y, Horie C* // *J Phys Soc Japan* 1980 Vol 49, N 1 P 299
- 39 *Yoshida A, Maeda H, Koto K* // *Solid State Ionics* 1990 Vol 40/41, pt I P 341
- 40 *Dalba G, Fornasini P, Gotter R et al.* // *Solid State Ionics* 1994 Vol 69, N 1 P 13
- 41 *Tsuchiya Y, Tamaki S, Waseda Y* // *J Phys C Solid State Phys* 1979 Vol 12 P 5361
- 42 *Tsuchiya Y* // *J Phys C Solid State Phys* 1987 Vol 20, N 31 P 5001
- 43 *Sakuma T* // *J Phys Soc Japan* 1992 Vol 61, N 11 P 4041
- 44 *Maskasky J E* // *Phys Rev B* 1991 Vol B43, N 7 P 5769
- 45 *Burley G* // *J Phys Chem* 1964 Vol 68, N 5 P 1111
- 46 *Боровой Н А, Жмудский А З, Шуйковский В И* // *Укр физ журн* 1984 Т 29, № 4 С 625
- 47 *Piltz R O, Barnea Z* // *J Appl Cryst* 1987 Vol 20, N 1 P 3
- 48 *Dalba G, Fornasini P, Rocca F* // *Phys Rev B* 1993 Vol 47, N 14 P 8502
- 49 *Dalba G, Fornasini P, Gotter R, Rocca F* // *Phys Rev B* 1995 Vol 52, N 1 P 149
- 50 *Wagner G W* // *Solid State Ionics* 1991 Vol 47, N 1/2 P 143
- 51 *Buhrer W, Bruesch P* // *Solid State Commun* 1975 Vol 16 P 155
- 52 *Nolting J, Rem D* // *Z Physik Chem NF* 1969 Bd 66, N 1/3 S 150
- 53 *Perrot C N, Fletcher N H* // *J Chem Phys* 1968 Vol 48, N 5 P 2143
- 54 *Perrot C N, Fletcher N H* // *J Chem Phys* 1968 Vol 48, N 6 P 2681
- 55 *Perrot C N, Fletcher N H* // *J Chem Phys* 1969 Vol 50 P 2770
- 56 *Perrot C N, Fletcher N H* // *J Chem Phys* 1969 Vol 52, N 7 P 3373
- 57 *Perrot C N, Fletcher N H* // *J Chem Phys* 1970 Vol 52, N 7 P 3368
- 58 *Jost W* // *J Chem Phys* 1971 Vol 55, N 9 P 4680
- 59 *Nolting J* // *Angew Chem* 1970 N 13 P 498
- 60 *Vargas R A, Pacheco M E* // *Solid State Ionics* 1990 Vol 37, N 2/3 P 209
- 61 *Quaranta N E, Bazan J C* // *Solid State Ionics* 1983 Vol 11, N 1 P 71
- 62 *Yoshida A, Ihaba A, Ishii T, Koto K* // *Solid State Ionics* 1995 Vol 79, N 1 P 67
- 63 *Jurado J F, Ortiz E, Vargas R A* // *Measurement Sci Tech* 1997 Vol 8 P 1151
- 64 *Jurado J F, Vargas R A* // *Solid State Ionics* 1998 Vol 109 P 135
- 65 *LeDuc H G, Coleman L B* // *Solid State Ionics* 1981 Vol 5 P 469
- 66 *Madison M R, LeDuc H G, Coleman L B* // *J Chem Phys* 1984 Vol 81, N 1 P 470
- 67 *Jansson B, Sjoblom C -A* // *Z Naturforsch* 1973 Bd 28a. S 1539
- 68 *Funke K, Hackenberg R* // *Ber Bunsenges Physik Chem* 1972 Bd 76 S 883
- 69 *Lion Y J, Hudson R A, Wonnell S K, Slifkin L M* // *Phys Rev B* 1990 Vol 41, N 11 P 10481
- 70 *Kvist A, Tarnneberg R* // *Z Naturforsch* 1970 Bd 25a. S 257
- 71 *Tachibana F, Okazaki H* // *Solid State Ionics* 1987 Vol 23, N 1 P 219

- 72 Okazaki H // J Phys Soc Japan 1967 Vol 23, N 2 P 355
- 73 Мозилевский Б М, Усманов О У // Электрохимия 1967 Т 3, № 9 С 1124
- 74 Magistris A, Pezzatti E, Smistry C // Z Naturforsch 1972 Bd 27a, N 8/9 S 1379
- 75 Hunger H F // J Electrochem Soc 1973 Vol 120, N 9 P 1157
- 76 Shahi K, Chandra S // Z Naturforsch 1975 Bd 30a, N 8 S 1055
- 77 Schiraldi H // Z Physik Chem 1975 Bd 97, N 5/6 S 285
- 78 Полищук А Ф, Лойченко В Я, Глазалева Н А // Электрохимия 1978 Т 14, № 7 С 1030
- 79 Coleman L B // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, F N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 601
- 80 Goetz M C, Cowen J A // Solid State Commun 1982 Vol 41, N 4 P 293
- 81 Gebhardt K F, Soper P D, Merski J e a // J Chem Phys 1980 Vol 72, N 1 P 272
- 82 Luther G, Roemer H // Phys Stat Sol (b) 1981 Vol 106 P 511
- 83 Roemer H, Schwarz D, Unruh H-G e a // Solid State Ionics 1983 Vol 11, N 3 P 253
- 84 Funke K, Jost A // Ber Bunsenges Physik Chem 1971 Bd 75, N 5 S 436
- 85 Funke K, Gass A, Schneider H-J e a // Solid State Ionics 1983 Vol 11, N 3 P 247
- 86 Bruesch P, Strassler S, Zeller H R // Phys Stat Sol (a) 1975 Vol 31, N 1 P 217
- 87 Bruesch P, Strassler S, Smeets H J M // Phys Rev B 1980 Vol 22, N 6 P 970
- 88 Hanson R C, Fjeldly T A, Hochheimer H D // Phys Stat Sol (b) 1975 Vol 70 P 567
- 89 Burns G, Dacol F H, Shafer M W // Solid State Commun 1976 Vol 19, N 5 P 291
- 90 Burns G, Dacol F H, Shafer M W // Phys Rev B 1977 Vol 16, N 4 P 1416
- 91 Fontana A, Martotto G, Fontana M P // Phys Rev B 1980 Vol 21, N 3 P 1102
- 92 Sasaki W, Sasaki Y, Ushoda S, Taylor W // J Physique 1981 T 42, Coll C6 Suppl I2 P C6-181
- 93 Funke K, Kuntzm T, Maue T e a // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt 1 P 275
- 94 Volkov A A, Kozlov G V, Mirzoyanis G I, Petzelt J // J Appl Phys Japan 1985 Vol 24, N 3 P 531
- 95 Волков А А, Козлов Г В, Мирзоянис Г И, Петzelt J и др // Физ тв тела 1986 Т 28, № 7 P 2207
- 96 Dieterich W, Fulde P, Peschel J // Adv Phys 1980 Vol 29, N 3 P 527
- 97 Natarajan M, Secco E A // Can J Chem 1981 Vol 59, N 18 P 2685
- 98 Weiss K, Jost W, Oel H J // Z Physik Chem 1958 Vol 15, N 1/6 P 429
- 99 Brightwell J W, Buckley C N, Ray B // Solid State Commun 1982 Vol 42, N 10 P 715
- 100 Shahi K, Wagner J B, Jr // J Phys Chem 1982 Vol 43, N 8 P 713
- 101 Shahi K, Wagner J B, Jr // Phys Rev B 1981 Vol 23, N 12 P 6417
- 102 Mallick T K, Ganguli S, Chatterjee N // J Phys Chem Solids 1984 Vol 45, N 6 P 661
- 103 Shahi K, Wagner J B, Jr // Solid State Ionics 1984 Vol 12, N 5 P 511
- 104 Takahashi H, Tamaki S, Harada S // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 2 P 107
- 105 Biefeld R M, Johnson R T, Jr, Karnowsky M M // J Electrochem Soc 1979 Vol 126, N 5 P 818
- 106 Yoshiasa A, Kanamaru F, Koto K // Solid State Ionics 1988 Vol 27, N 4 P 275
- 107 Takahashi H, Tamaki S // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 1 P 43
- 108 Ihara S, Warita Y, Suzuki K // Phys Stat Sol (a) 1984 Vol 86 P 729
- 109 Гуревич Ю Я, Иванова-Шуц А К // Электрохимия 1977 Т 13, N 11 С 1593
- 110 Tallon J // Phys Rev B 1987 Vol 36, N 1 P 776
- 111 Nolting J // Ber Bunsenges Physik Chem 1964 Bd 68, N 10 S 932
- 112 Schmidt J A, Fornari R E, Bazan J C // Electrochim Acta 1979 Vol 24 P 1131
- 113 Seydel M K P, Sauthanthuraraj S A // J Mat Sci 1993 Vol 28, N 13 P 3519
- 114 Brightwell J W, Buckley C N, Ray B // Phys Stat Sol (a) 1982 Vol 69, N 1 P K11
- 115 Brightwell J W, Buckley C N, Ray B // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 4 P 331
- 116 Kusakabe M, Shirakawa Y, Tamaki S, Ito Y // J Phys Soc Japan 1995 Vol 64, N 1 P 170
- 117 Kusakabe M, Ito Y, Arai M e a // Solid State Ionics 1996 Vol 86/88, pt I P 231
- 118 Palanisamy M, Thangaraj K, Gobinathan R, Ramasamy P // J Mat Sci 1987 Vol 22, N 2 P 670
- 119 Sivanesan S, Gobinathan R // J Mat Sci Lett 1990 Vol 9, N 2 P 162
- 120 Selvasekarapandian S, Nalini B // Solid State Ionics 1996 Vol 86/88, pt I P 251

Дополнительная литература

- 1 Ida T, Kimura K Ionic conductivity of small-grain polycrystals of silver iodide // Solid State Ionics 1998 Vol 107, N 3/4 P 313
- 2 Kusakabe M, Arai M, Ito Y, Tamaki S Transport properties of AgI—AgBr system in its superionic phase // Solid State Ionics 1999 Vol 121 P 295
- 3 Ishida K, Ohno S, Okada T Electrical properties of molten AgCl—AgI mixtures // J Non-Cryst Solids 1999 Vol 250/252 P 488
- 4 Araki H, Koishi T, Tamaki S Transport properties in molten silver iodide // J Phys Soc Japan 1999 Vol 68, N 1 P 134

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ AgI

Как было уже сказано, иодистое серебро послужило базовым материалом для целого семейства серебропроводящих ТЭЛ. Основные идеи "создания" новых ионных проводников заключались в следующем:

1. Возможность стабилизации высокотемпературной и высокопроводящей α -фазы AgI в области низких температур, поскольку известно, что введение примесей приводит к изменению (зачастую, к понижению) температуры перехода.

2. Структурные модели ионной проводимости в AgI показывают, что в β -AgI низкая ионная проводимость обусловлена отсутствием общих граней между полиэдрами иода и ближайшими полиэдрами, в то время как в α -AgI существование общих граней ведет к образованию связанной сетки проводящих каналов. Введение посторонних ионов (анионов, катионов или обоих типов одновременно) в решетку иодистого серебра может увеличить число общих граней. Действительно, при введении многозарядных анионов уменьшается число анионов иода по сравнению с числом катионов серебра, а при введении многозарядных катионов они "связывают" (координируют) большее число анионов иода (по сравнению с серебром). Следует понимать, что реальные твердые электролиты на основе AgI часто имеют кристаллическую структуру весьма далекую от структуры α -AgI. Поэтому о стабилизации α -фазы можно говорить лишь условно, имея ввиду два фактора: 1) катионы серебра структурно разупорядочены по большому числу возможных позиций (зачастую не эквивалентных), в то время как остальные ионы "держат" жесткий остов; 2) ионная проводимость материалов сравнима с проводимостью α -фазы иодистого серебра.

1.2. Суперионные проводники в квазибинарных системах с общим катионом

1.2.1. Системы $AgX-Ag_2S$ ($X = I, Br$).

С и н т е з

Первые успехи в получении новых ТЭЛ были достигнуты при введении ионов серы в решетку иодистого серебра. Фазовая диаграмма системы AgI— Ag_2S , приведенная на рис. IV.1.2.1, указывает на существование соединения Ag_3SI , которое обладает широкой областью отклонения от стехиометрии: 48–53 мол.% Ag_2S [1–3].

Для синтеза однофазного продукта стехиометрического состава использовали метод твердофазного синтеза, который включает несколько стадий [4]: а) получение смеси с заданным соотношением компонентов соосаждением Ag_2S и AgI из соответствующих водных растворов $AgNO_3+Na_2S+KI$ [5] или обработкой иодистого серебра в парах серы при температуре плавления соли [6]; б) отжиг смеси (в течение 1 месяца) при 200°C в откачанной стеклянной ампуле в атмосфере S_2 , что препятствует разложению Ag_2S ; в) периодическое измельчение реагирующей смеси. Данные РФА и ДТА указывают на получение однофазного материала с воспроизводимыми свойствами.

Попытки выращивания монокристаллов при использовании стандартной процедуры метода Бриджмена оказались не вполне успешными [7]: маленькие монокристаллы размерами менее 1 мм оказались пригодными лишь для структурных экспериментов. Для выращивания крупных монокристаллов Ag_3SI был применен [7] модифицированный метод Бриджмена с ампулой специальной формы, с дополнительным нагревателем для обеспечения необходимого распределения температур, и двухзонной вертикальной печью. За 6 суток вырастали кристаллы размером до 2 см. Направление роста кристалла совпадало с кристал-

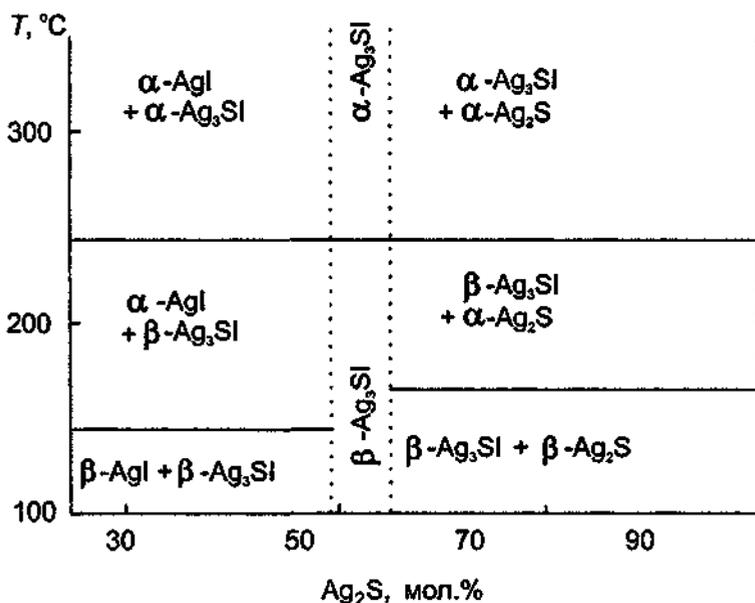


Рис. IV.1.2.1. Участок диаграммы состояния квазибинарной системы AgI—Ag₂S [1–3].

лографическим направлением [310]. Кристаллы имели спайность по плоскости (100), таким образом, спайные сколы наблюдались под углом 18° к направлению роста. Мозаичность образцов была около 0,5°, что указывало на достаточно высокую степень совершенства выращенных монокристаллов.

Кристаллическая структура

Для сульфидиодида серебра отмечено наличие трех полиморфных модификаций [1, 3] (табл. 1): высокотемпературная α -фаза существует при $T > 519$ K (246°C) и плавится incongruently при $T \sim 973$ K (700°C); β -фаза стабильна в интервале $157 < T < 519$ K и γ -фаза — при $T < 157$ K (-116°C). В низкотемпературной, полностью упорядоченной, кубической γ -фазе (пр.гр. R3) ионы I и S располагаются в позициях (0 0 0) и (1/2 1/2 1/2) соответственно (рис. IV.1.2.2). Каждая позиция слегка смещена от центра грани на 0,5 Å в направлении [100] [8—

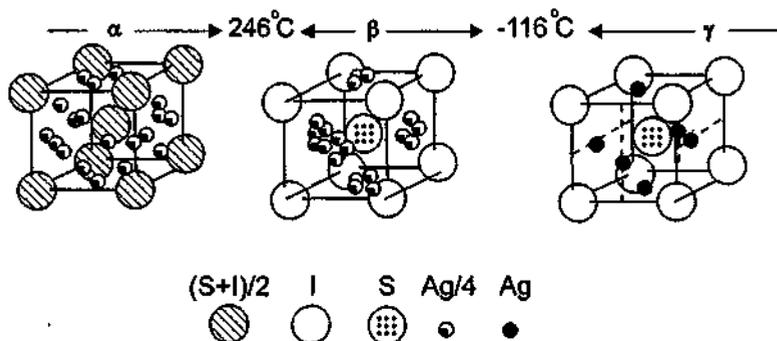


Рис. IV.1.2.2. Изменение кристаллической структуры при фазовых переходах в Ag₃SI.

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики полиморфных модификаций серебропроводящих ТЭЛ

Модификация	Обл. уст., °C	Параметры элементарной ячейки, Å, град.			Пр. гр.
		a, α	b, β	c, γ	
AgI					
α	> 146	5,06 (160°C)	—	7,520	Im3m
β(вюрцит)	< 146	4,599 (23°C)	—	7,520	P6 ₃ mc
γ(сфалерит)	< 146	—	—	—	F43m
Ag₃SI					
α	> 246	4,934 (323°C)	—	—	Im3m
β	246 > T > -116	4,970 (475°C)	—	—	Pm3m
γ	< -116	4,892 (23°C)	—	—	R3
Ag₂HgI₄					
α	> 52,2°C	—	—	—	—
β	< 52,2°C	6,322	—	12,05	I4
RbAg₄I₅					
α	> -64	11,24 (23°C)	—	—	P4 ₁ 32
β	-64 > T > -151	11,17(1) (-143°C)	—	—	R32
γ	< -151	α = 90,1° 15,776 (-173°C)	—	19,320	R321
Ag₁₆I₁₂P₂O₇					
	< 281	12,054 (23°C)	—	7,504	P6/mcc
Ag₂₆I₁₈W₄O₁₆					
α ¹	> 4	16,76 (20°C)	15,51	11,81	C2
α	-27 < T < 4	α = 90° 16,71 (-23°C)	β = 103,9° 15,48	γ = 90° 11,80	P2 ₁
β	-76 < T < -27	α = 90° 16,64 (-59°C)	β = 103,9° 15,45	γ = 90° 23,54	P1 или
γ	< -76	α = 89,3° 16,53 (-151°C)	β = 103,9° 15,47	γ = 92,8° 11,70	P1
(C₅H₅NH)Ag₅I₆					
α	> -43	11,96 (-35°C)	—	7,40	P6/mcc
β	-43 > T > -93	11,90 (-58°C)	20,65	7,38 β = 92,1°	Cc
γ	> -93	20,58 (-100°C)	11,93	7,38 β = 92,9°	Cc
Ag₂S					
α	> 177	4,860 (186°C)	—	—	Im3m
β	> 177	4,231 (23°C)	6,930	9,526	P2 ₁ /c
Ag₂Se					
α	> 133	4,99 (170°C)	—	—	Im3m
β	< 133	7,05 (23°C)	4,32	7,82	—

15]. В β-фазе (примитивная кубическая структура типа антимонита, CsCl, пр.гр. Pm3m) атомы занимают почти те же позиции, что и в γ-фазе, а ионы Ag⁺ статистически распределены по 4 наборам позиций вокруг центров граней (рис. IV.1.2.2), т.е. можно говорить о кластерах из 4 позиций. Точные индивидуальные положения катионов определить невозможно

из-за сильных тепловых смещений. Высокотемпературная, также кубическая (объемноцентрированная, пр.гр. $Im\bar{3}m$), α -фаза аналогична α -фазе иодистого серебра. Анионы I и S, подобно атомам в сплавах, статистически занимают позиции 2a (с координатами 0 0 0), а катионы серебра статистически распределены по большому числу позиций. В настоящее время существуют модели, в соответствии с которыми катионы занимают разные наборы позиций — или (8c, 24g), или (6b, 12d). Вероятность заселения (не зависящая от температуры) доступных мест указана в табл. 2.

Таблица 2. Заселенность позиций для ионов серебра в α -фазе Ag_3SI и $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$

Заселенность	α - Ag_3SI				Литература
	Позиции				
	8c	24g	6b	12d	
Модель I	0,08	0,1			[9]
Модель II			0,37	0,055	[8]
Заселенность	$Ag_{16}I_{12}P_2O_7$				[72]
	f	m1	m2	l	
	0,52	0,12	0,29	0,26	

Отметим, что α -фаза Ag_3SI может быть сохранена вплоть до комнатной температуры быстрым охлаждением образца, выдержанного при температуре выше $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ [10, 14]. В таком неравновесном состоянии кристалл может находиться достаточно длительное время, необходимое для проведения экспериментов. Кинетика перехода закаленной α -фазы в равновесную β -фазу Ag_3SI была изучена в [14].

Для определения типа и характера фазовых переходов в Ag_3SI , кроме структурных данных, были привлечены результаты измерений удельной теплоемкости в широком интервале температур от 125 до 540 К [13]. Данные температурной зависимости $C_p(T)$, представленные на рис. IV.1.2.3, свидетельствуют о наличии двух фазовых переходов, причем при $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе наблюдалась скрытая теплота перехода (1,14 ккал/моль, энтропия перехода 2,71 кал/моль · К). Таким образом, $\beta \rightarrow \alpha$ -переход является переходом 1-го рода, а с учетом структурных данных $\gamma \rightarrow \beta$ -переход можно трактовать как переход 1-го рода, близкий ко 2-му (с малой теплотой перехода 0,23 ккал/моль и $\Delta S = 1,44$ кал/моль · К). Оба перехода являются переходами типа порядок — беспорядок.

Теоретическое рассмотрение $\beta \rightarrow \alpha$ - и $\gamma \rightarrow \beta$ -переходов, проведенное в [16, 17], будет обобщаться в т. II.

Ионный перенос в Ag_3SI

Ионная проводимость сульфидиодида серебра показана на рис. IV.1.2.4. Как и следовало ожидать, на температурной зависимости отчетливо видно наличие двух фазовых переходов, которые сопровождаются скачкообразным изменением проводимости. В табл. 3 приведены величины предэкспоненциального множителя и энергии активации проводимости.

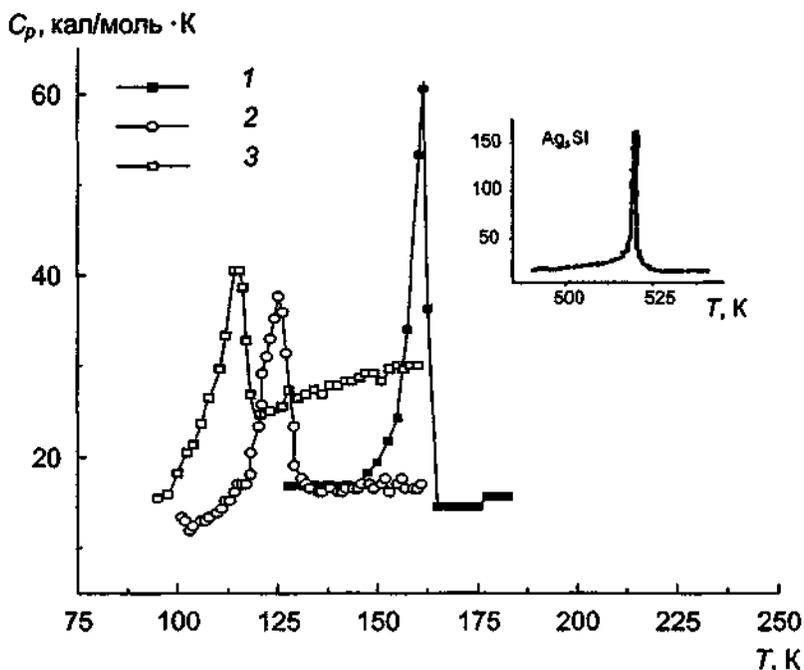


Рис IV 1 2 3 Теплоемкость Ag_3SI (1), Ag_3SBr (2) и $\text{Ag}_3\text{SBr}_{0,5}\text{I}_{0,5}$ (3) (по данным [13,41,47])

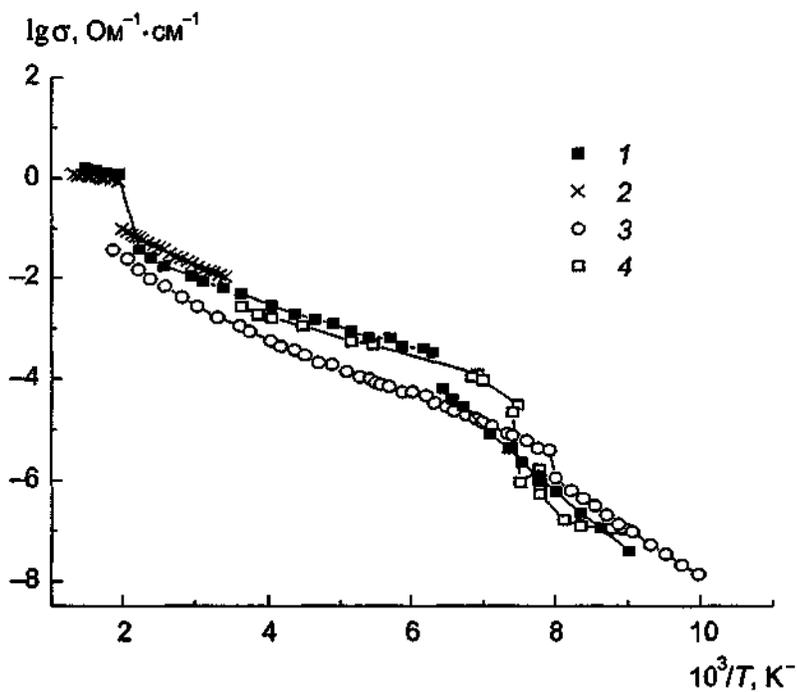


Рис IV 1 2 4 Проводимость Ag_3SX ($X=\text{I}, \text{Br}$)
 1 — Ag_3SI по данным [4], 2 — Ag_3SI по данным [20], 3 — Ag_3SBr по данным [4], 4 — Ag_3SBr по данным [43].

Таблица 3. Транспортные свойства серебропроводящих материалов

Фаза (температурный диапазон)	Транспортные уравнения ([σ] = Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ ; [Θ] = мкВ/К; [R] = Ом; [ω] = Гц; [ρ] = Ом·см; [D] = см ² /с)	Примечание	Литература
1	2	3	4
α-фаза Ag₃SI			
>508 К	$\sigma T = 3,7 \cdot 10^3 \exp(-0,091/kT)$	Закалка	[20]
150 < T < 260 К	$\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,22/kT)$		[41]
	$R = R_0 \exp(-0,244/kT)$		[24]
	$\omega = \omega_0 \exp(-0,228/kT)$		[24]
	$\rho = 2 \cdot 10^4 \exp(0,13/kT)$		[22]
235 < T < 500°C	$D = 5,1 \cdot 10^{-5} \exp(-0,083/kT)$		[20]
235 < T < 600°C	$D = 2,36 \cdot 10^{-4} \exp(-0,16/kT)$		[25]
β-фаза Ag₃SI			
159 < T < 508 К	$\sigma T = 770 \exp(-0,17/kT) + 15 \exp(-0,09/kT)$	Закалка	[4]
	$\sigma T = 3,8 \cdot 10^3 \exp(-0,19/kT)$		[20]
300 < T < 508	$\sigma T = 1 \cdot 10^2 \exp(-0,14/kT)$		[45]
25 < T < 230°C	$R = R_0 \exp(0,1/kT)$		[24]
	$\omega = \omega_0 \exp(-0,123/kT)$		[24]
150 < T < 235°C	$D = 1 \cdot 10^{-4} \exp(-0,228/kT)$		[22]
γ-фаза Ag₃SI			
T < 159 К	$\sigma T = 9,4 \cdot 10^5 \exp(-0,254/kT)$	Закалка	[4]
	$\sigma = 1 \cdot 10^5 \exp(-0,27/kT)$		[22]
	$R = R_0 \exp(0,27/kT)$		[24]
	$\rho = 7,7 \cdot 10^6 \exp(0,253/kT)$		[24]
β-фаза Ag₃SBr			
161 > T > 126 К	$\sigma T = 130 \exp(-0,14/kT)$		[4]
> 161 К	$\sigma T = 1640 \exp(-0,22/kT) + 8,9 \exp(-0,1/kT)$		[4]
25 < T < 300°C	$\sigma T = 130 \exp(-0,18/kT)$		[45]
γ-фаза Ag₃SBr			
< 126 К	$\sigma T = 2,4 \cdot 10^4 \exp(-0,21/kT)$		[4]
Ag₃SBr_{0,5}I_{0,5}			
25 < T < 250°C	$\sigma = 1,95 \exp(-0,16/kT)$		[45]
Ag₂₆I₁₈W₄O₁₆			
20 < T < 293°C	$\sigma = 23,5 \exp(-0,16/kT)$	Поликрист.	[55]
290 < T < 450 К	$\sigma T = 1,77 \cdot 10^3 \exp(-0,18/kT)$	"	[56]
20 < T < 200°C	$\sigma T = 2,0 \cdot 10^4 \exp(-0,186/kT)$	"	[62]
100 < T < 200°C	$D = 6 \cdot 10^{-4} \exp(-0,183/kT)$	"	[62]
Ag₄I₂WO₄			
< 433 К	$\sigma T = 270 \exp(-0,08/kT)$	Поликрист.	[68]
> 433 К	$\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,08/kT)$	"	[68]
Ag₁₉I₁₅P₂O₇			
293 < T < 420 К	$\sigma = 22,9 \exp(-0,14/kT)$	Поликрист.	[71]
283 < T < 389 К	$\sigma T = 1,52 \cdot 10^4 \exp(-0,163/kT)$	"	[75]
410 < T < 473 К	$\sigma T = 4,15 \cdot 10^3 \exp(-0,104/kT)$	"	[75]
283 < T < 389 К	$\Theta = -320 - 1,5 (10^5/T)$	"	[74]
410 < T < 473 К	$\Theta = -342 - 0,9 (10^5/T)$	"	[74]

1	2	3	4
200 < T < 300 K	$\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ $\sigma = 16,3 \exp(-0,14/kT)$ $\sigma T = 8,3 \cdot 10^3 \exp(-0,16/kT)$ $\Theta = -0,15 (10^5/T) + 441$	Поликрист. " "	[70] [73] [73]
298 < T < 352 K 277 < T < 352 K 277 < T < 352 K	$\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$ $\sigma = 11,7 \exp(-0,16/kT)$ $\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,21/kT)$ $\Theta = 255 - 2 (10^5/T)$	Поликрист. " "	[71] [76] [77]
293 < T < 473 K	$\text{Ag}_7\text{I}_4\text{VO}_4$ $\sigma = 6 \exp(-0,17/kT)$ $\sigma T = 2 \cdot 10^3 \exp(-0,185/kT)$ $\Theta = H - 1,7 (10^5/T)$ $\Theta = -276 - 1,82 (10^5/T)$	Поликрист. " " "	[82] [82] [84] [86]
293 < T < 473 K 277 < T < 368 K	$\text{Ag}_7\text{I}_4\text{AsO}_4$ $\sigma = 3,4 \exp(-0,17/kT)$ $\Theta = 60 - 2 (10^5/T)$	Поликрист. "	[82] [86]
293 < T < 473 K	$\text{Ag}_3\text{I}_2\text{CrO}_4$ $\sigma T = 4,95 \cdot 10^4 \exp(-0,28/kT)$	Поликрист.	[91]
300 < T < 360 K 300 < T < 360 K	$\text{Ag}_6\text{I}_4\text{CrO}_4$ $\sigma T = 2,79 \cdot 10^4 \exp(-0,26/kT)$ $\Theta = 218 - 2,54 (10^5/T)$	Поликрист. "	[91] [91]
	$0,85\text{AgI} - 0,15\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\sigma = 12,7 \exp(-0,17/kT)$	Поликрист.	[94]
300 < T < 360 K	$\text{Ag}_6\text{I}_4\text{SO}_4$ $\sigma = 478 \exp(-0,24/kT)$	Поликрист.	[92]

Следует обратить внимание, что согласно данным [4] в β -фазе температурная зависимость σ описывается в виде суммы двух экспонент:

$$\sigma T = \sigma_{01} \exp(-E_1/kT) + \sigma_{02} \exp(-E_2/kT).$$

Представление зависимости $\sigma(T)$ с помощью обычного соотношения Аррениуса возможно лишь в небольшом интервале температур (20–90°C): в этом случае энергия активации составляет 0,14–0,16 эВ [4, 6, 10, 15, 18–21].

Измерения проводимости монокристалла Ag_3SI вдоль направления [100] также указывают [22, 23] (рис. IV.1.2.5) на изменение энергии активации проводимости в β -фазе: от 0,18 эВ около 280 К до 0,08 эВ в окрестности $\gamma \rightarrow \beta$ -перехода.

Для закаленного монокристаллического образца наблюдалась аномалия ионной проводимости: в интервале температур 180–210 К происходит изменение энергии активации проводимости (табл. 3).

В работах [22–24] для обработки дисперсионных кривых частотных зависимостей ионной проводимости был использован метод скэйлинга. Температурные зависимости как удельного сопротивления монокристалла (измеренного вдоль направления [100]), так и характеристической частоты ω_0 (пропорциональной частотам перескоков подвижных ионов) имеют аррениусовский тип: значения соответствующих энергий активации E_R и E_ω [24] приведены в табл. 3.

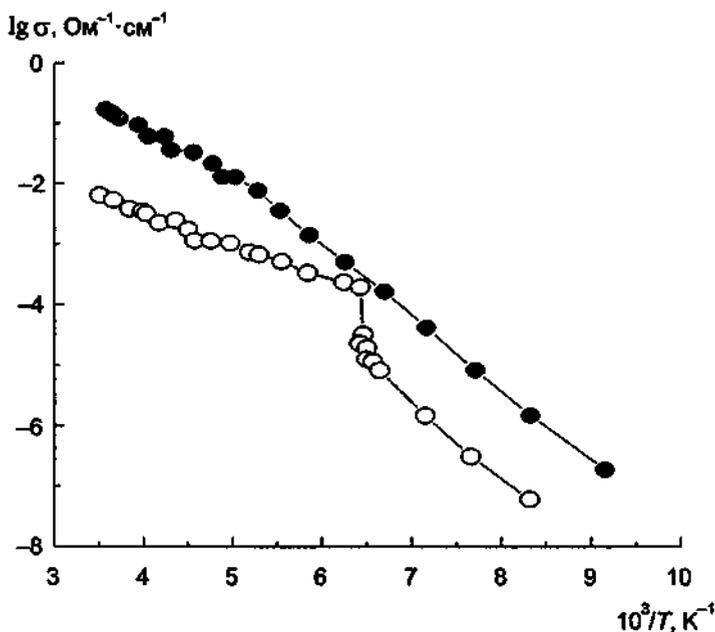


Рис IV.1.2.5 Проводимость монокристаллов Ag_3SI (по данным [22])
 ○ — отожженный образец, ● — закаленный образец

Д и ф ф у з и я

Наряду с измерениями ионной проводимости важную информацию дают исследования процессов диффузии [20, 25] (рис. IV.1.2.6). Коэффициенты диффузии серебра, определенные методом меченых атомов, описываются уравнениями, приведенными в табл. 3. На рис. IV.1.2.6 также показаны величины коэффициентов диффузии, полученные из компьютерного эксперимента [26] (метод МД).

Сопоставление диффузионных данных с результатами исследований проводимости указывает, что коэффициент Хейвена варьируется в пределах: $H_R = 0,67-0,72$ для α -фазы и $H_R = 0,43-0,50$ для β -фазы Ag_3SI .

Т е р м о Э Д С

Термоэлектрические свойства Ag_3SI изучались Магистрисом с соавторами [27] и Ивановым-Шницем с соавторами [28, 29] в разных температурных интервалах. Температурные зависимости термоЭДС имеют особенности во всех трех фазах: в α -фазе наблюдается существенно нелинейный ход (Θ , $1/T$) (рис. IV.1.2.7), в β -фазе по данным [27] величина Θ не зависит от температуры и составляет 0,479 мВ/К, однако по [28] она зависит от температуры, а температурно-независимой становится в γ -фазе (рис. IV.1.2.7). Кроме того, обнаружено резкое падение коэффициента термоЭДС при $T = 103$ К. Различие в поведении (Θ , $1/T$) может быть обусловлено отклонениями в составе образцов Ag_3SI от стехиометрического при использовании различных методик синтеза.

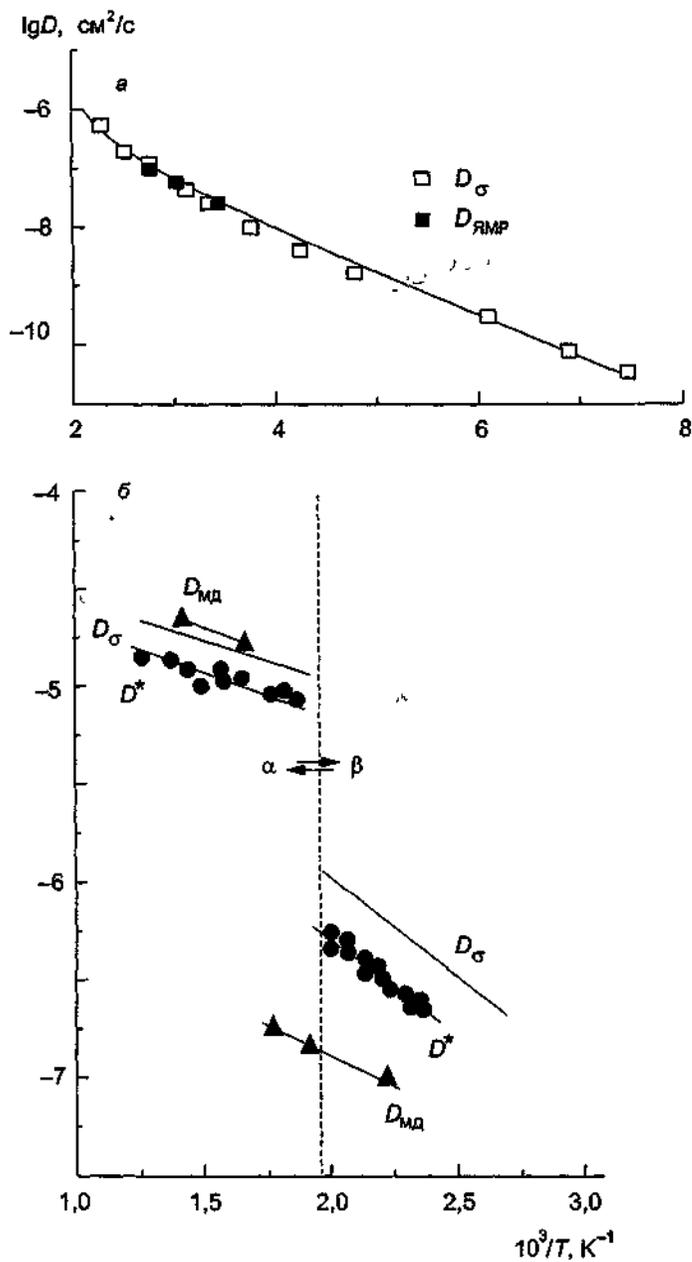


Рис. IV 1.2.6. Температурные зависимости коэффициента диффузии катионов серебра в Ag_3SBr (a) и Ag_3SI (б).

D_σ из данных по проводимости, D^* — измеренные методом радиоактивных индикаторов [20], $D_{\text{ЯМР}}$ — по данным импульсного ЯМР [26].

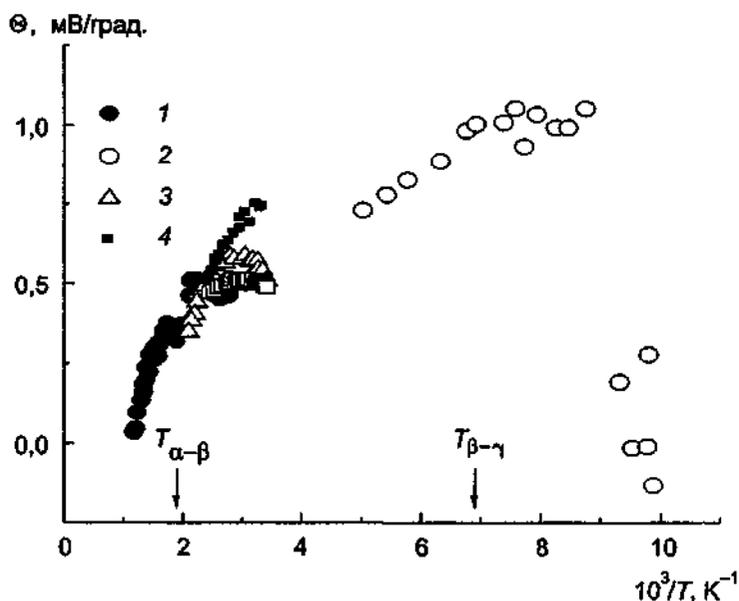


Рис. IV.1.2.7. ТермоЭДС Ag_3SI (1,2), Ag_3SBr (3) и Ag_3SBr с избытком Ag_2S (1%) (4).

По данным: 1 — [27], 2 — [28], 3 — [46], 4 — [47].

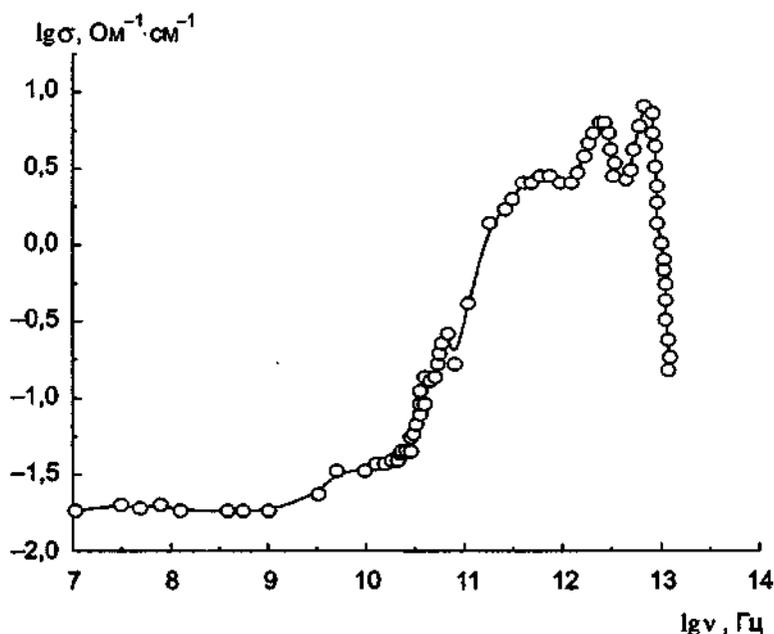


Рис. IV.1.2.8. Частотная зависимость проводимости Ag_3SI (по данным [34]).

Динамика ионной подсистемы

Исследования частотных зависимостей проводимости, $\sigma(\omega)$, были проведены в области дальнего ИК-спектра (до 10^{13} Гц) [30–35]. Как видно из рис. IV.1.2.8, для $\beta-Ag_3SI$ в области

частот до 10^9 Гц проводимость является частотно-независимой и ее величина согласуется с измеренной на постоянном токе. Высокочастотные пики при $2,5 \cdot 10^{12}$ и $8 \cdot 10^{12}$ Гц (80 и 260 см^{-1}) связаны с оптическими модами. Широкий размытый максимум около $6 \cdot 10^{11}$ Гц (20 см^{-1}) обусловлен [35] локальным диффузионным движением катионов серебра между позициями, расположенными на гранях куба элементарной ячейки (см. рис. IV 1.2 2). Данные по измерению неупругого рассеяния нейтронов [36] указывают на существование низкотемпературного пика (с энергией приблизительно 2 мэВ) и в γ -, и в β -фазах. Хошино с соавторами [36] считают, что этот экситонный пик соответствует локальной вибрационной моде катионов серебра и связан с ионным переносом в кристалле.

Поглощение ультразвука

Измерения поглощения и скорости ультразвука были проведены [37–41] на монокристаллических образцах с мозаичной структурой. На рис. IV.1.2.9 показаны температурные зависимости скорости ультразвука и коэффициента поглощения. Использовали как закаленные (быстрым охлаждением из α -фазы) образцы, так и отожженные.

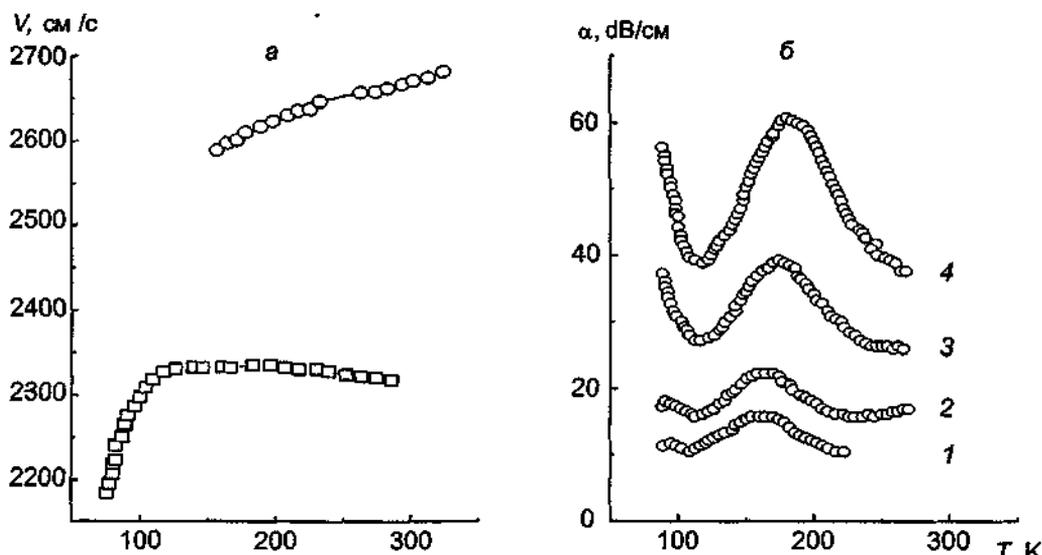


Рис IV 1 2 9 Температурные зависимости скорости (а) и затухания (б) ультразвуковых волн в Ag_3SI (по данным [39])

а \square — отожженный образец, \circ — закаленный образец, б 1 — при 10 МГц, 2 — при 15 МГц, 3 — при 30 МГц, 4 — при 50 МГц

Изменение скорости ультразвука (V) может быть описано [41] с помощью модели, учитывающей как релаксационные эффекты термоактивационных процессов, так и ангармоничность решеточных колебаний, т.е.

$$V^2 = V_0^2 [1 - a/T f(\omega, T)] - bT,$$

где V_0 — скорость ультразвука частоты ω при отсутствии взаимодействия, a — параметр, описывающий спаривание (взаимодействие) подвижных ионов и решетки; $f(\omega, T)$ — функция, описывающая механизм релаксации. Член bT учитывает ангармонизм решеточных колебаний, который приводит (в высокотемпературной области) к появлению линейной зависимости квадрата скорости ультразвука с температурой.

Хорошее согласие с экспериментом (рис. IV.1.2.9) выявлено как для отожженных образцов (без учета ангармонизма), так и закаленных (с учетом ангармонического члена bT). Полученные результаты подтверждают структурные данные о том, что ангармонизм решеточных колебаний в α -фазе существенно заметнее, чем в β -фазе. Это может быть связано с тем, что ионы S и I в β -фазе упорядочены, в то время как в α -фазе анионы статистически разупорядочены.

На кривых поглощения ультразвука отчетливо видны пики, которые свидетельствуют о релаксационных процессах. В [40] было предложено описывать поглощение (α) с помощью соотношения

$$\alpha(T, \omega) = g^2 (\omega / 2VkT) (\omega \tau / \{ [1 - (1/kT)J]^2 + (\omega \tau)^2 \}).$$

Здесь V — скорость ультразвуковой волны с частотой ω , τ — время релаксации, а параметры g и J характеризуют взаимодействие подвижных ионов с решеткой и между собой соответственно.

Время релаксации подчиняется соотношению Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$, где E — энергия активации процесса релаксации. Обработка экспериментальных данных приводит к $E = 0,09-0,16$ эВ, что согласуется с результатами по проводимости и диффузии.

Говоря о микроскопических аспектах ионной проводимости, следует подытожить, что в β - Ag_3SI реализуется редкий случай, когда движение ионов серебра описывается в рамках модели броуновского движения [34, 35, 42]. Иными словами, диффузионный (не перескоковый) транспорт катионов осуществляется в плавном, слабо меняющемся потенциале, который создается жесткой подрешеткой. На это же указывают и модельные молекулярно-динамические расчеты [26]. Однако в α -фазе ситуация изменяется и ионы начинают перемещаться по перескоковому механизму [26], занимая при этом 12d-позиции.

Теплопроводность

Температурная зависимость теплопроводности монокристалла Ag_3SI показана на рис. IV.1.2.10. В β -фазе теплопроводность уменьшается при понижении температуры [43], что

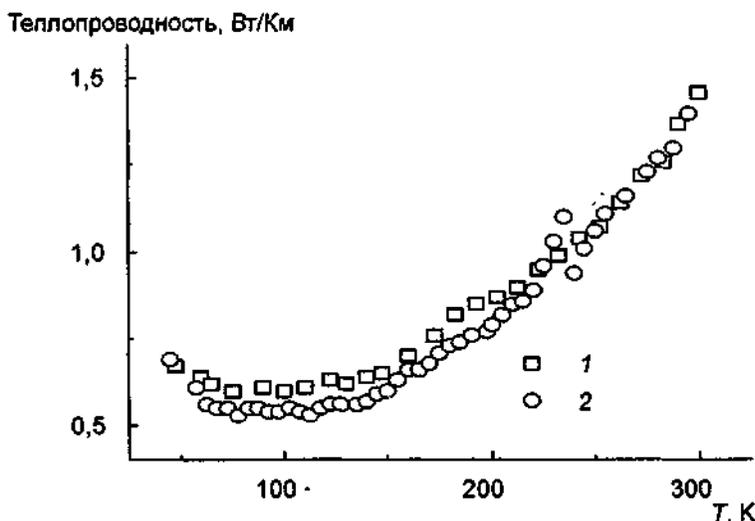


Рис. IV.1.2.10. Теплопроводность Ag_3SI (по данным [43]).
1 — охлаждение, 2 — нагрев.

может быть связано с "подавлением" движения ионов Ag^+ . При $\beta \rightarrow \gamma$ -переходе наблюдается слабое скачкообразное изменение коэффициента теплопроводности. Для закаленной α -фазы резкий скачок теплопроводности происходит в области 270–250 К.

Отметим один интересный экспериментальный факт, связанный с явлениями переноса в Ag_3SI : Сегучи [32] обнаружил высокую ионную подвижность изолированных двухвалентных примесей Cd^{2+} , коэффициент диффузии (в $\text{см}^2/\text{с}$) которых в α -фазе сульфидиодида серебра описывается уравнением

$$D = 3,62 \cdot 10^{-4} \exp(-0,36/kT).$$

На первый взгляд, многозарядные катионы должны быть менее подвижными из-за более значительного кулоновского взаимодействия. Однако полученные результаты свидетельствуют [32], что поляризационный вклад в общую потенциальную энергию подвижного катиона становится весьма существенным.

1.2.2. Системы Ag_3SBr и $\text{Ag}_3\text{S}(\text{I}, \text{Br})$. К сульфидиодиду серебра примыкает еще один серебропроводящий электролит — Ag_3SBr , β -фаза которого изоструктурна β -фазе Ag_3SI . Поэтому ниже рассмотрим свойства Ag_3SBr и твердых растворов в системе $\text{Ag}_3\text{SI}—\text{Ag}_3\text{SBr}$.

Кристаллоструктурные данные [44] сульфидбромид серебра приведены в табл. 1. При понижении температуры Ag_3SBr испытывает (см. рис. IV.1.2.3) фазовый переход 1-го рода, близкий ко 2-му: $T_{\beta \rightarrow \gamma} = 128$ К, теплота и энтропия перехода составляют 0,23 ккал/моль и 1,77 кал/моль·К соответственно, т.е. сравнимы с аналогичными величинами при $\beta \rightarrow \gamma$ -переходе в Ag_3SI .

В отличие от Ag_3SI кристаллы Ag_3SBr не испытывают фазовый переход в разупорядоченную α -фазу, поскольку при 430°C происходит разложение материала [4, 44] (однако по данным [45] при 429°C наблюдается $\beta \rightarrow \alpha$ -переход, а не разложение материала). Приложенное к образцу давление линейно повышает температуру $\beta \rightarrow \gamma$ -фазового перехода [46]:

$$T_{\beta \rightarrow \gamma}(P) = T_{\beta \rightarrow \gamma}(1 \text{ бар}) + aP,$$

где $a = 5,7 \pm 0,4$ К/кбар. Таким образом, при $P = 7$ кбар фазовый переход в суперионную β -фазу происходит при $T \approx 168$ К.

В β -фазе энергия активации проводимости изменяется от 0,15 эВ при комнатной температуре до 0,23 эВ при 160°C [47–49]. Также меняется и величина теплоты переноса, полученная из измерений термоЭДС (см. рис. IV.1.2.7) [47, 48]: от 0,18 эВ при 25°C до 0,13 эВ при 100°C. Избыток Ag_2S или AgBr лишь в незначительной степени сказывается на электропроводности материала, в то время как термоЭДС изменяется при низких температурах почти в 2 раза при избытке сульфида серебра [47] (см. рис. IV.1.2.7). Такое поведение может быть связано с частичным упорядочением катионов в β -фазе, что подтверждается данными ЯМР-экспериментов [46, 50]. Данные импульсного ЯМР позволили [46] определить коэффициенты диффузии: на рис. IV.1.2.6,а показаны температурные зависимости коэффициентов диффузии катионов серебра, полученных из ЯМР-экспериментов и рассчитанные по кондуктометрическим данным. Видно, что в диапазоне температур от 0 до 60°C наблюдается хорошее согласие, т.е. коэффициент Хейвена $H_R = 1 \pm 0,1$ [46].

Твердые растворы $\text{Ag}_3\text{SI}—\text{Ag}_3\text{SBr}$ стабильны при комнатной температуре, и состав $\text{Ag}_3\text{SBr}_{0,5}\text{I}_{0,5}$ разлагается около 300°C [51]. В [52] показано, что β -фаза $\text{Ag}_3\text{SBr}_{0,5}\text{I}_{0,5}$ изоструктурна β -фазе Ag_3SI (или Ag_3SBr) и переходит при 115 К в упорядоченную γ -фазу. Структура γ -фазы твердого раствора отличается от структур соответствующих γ -фаз Ag_3SI и Ag_3SBr [52]. Для твердых растворов $\text{Ag}_3\text{SBr}_{1-x}\text{I}_x$ энергия активации проводимости в β -фазе монотонно увеличивается от 0,14 эВ ($x = 0$) до 0,18 эВ ($x = 1$), в то время как предэкспоненциаль-

ный множитель остается постоянным и составляет $2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [45]. Температура перехода из неупорядоченной (β -) в упорядоченную (γ -) фазу имеет минимум при $x = 0,8$ (рис. IV.1.2.11). В области $x < 0,6$ температура $T_{\beta \rightarrow \gamma}$ изменяется с градиентом $0,85 \text{ К/мол.}\%$, а

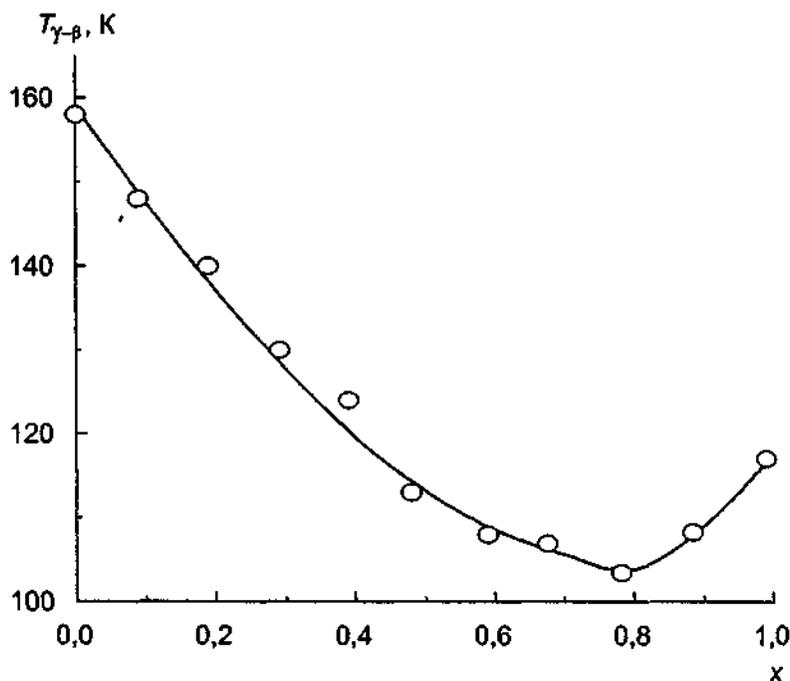


Рис IV 1 2 11 Изменение температуры γ - β -фазового перехода в твердом растворе $\text{Ag}_3\text{S}_{1-x}\text{Br}_x$ (по данным [53])

при $x > 0,90$ – $1,7 \text{ К/мол.}\%$ [53]. Замещение одновалентных ионов Ag^+ на двухвалентные катионы Cd^{2+} приводит к образованию твердых растворов $\text{Ag}_{3-2x}\text{Cd}_x\text{SBr}$ ($0 \leq x \leq 1$) [54]. Значения проводимости слегка понижаются, однако в γ -фазе значительно уменьшается энергия активации.

1.2.3. Системы $\text{AgI}-\text{Ag}_n\text{XO}_4$ ($X = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{As}, \text{P}, \text{V}$). При формальном замещении в структуре иодистого серебра анионов иода оксоанионами XO_4^{n-} ($X = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{As}, \text{P}, \text{V}$) происходит образование новых соединений, при этом возможно сохранение ажурной постройки α -фазы AgI и, следовательно, ионного транспорта.

Система $\text{AgI}-\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$. В [55] при изучении системы $\text{AgI}-\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$ (рис. IV.1.2.12) указывалось на существование ТЭЛ $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$, однако детальные структурные исследования указывают на уточненную химическую формулу — $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$ [56] (см. табл. 1).

Кроме соединения $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$, в квазибинарной системе существуют соединения $\text{Ag}_4\text{I}_2\text{WO}_4$ и $\text{Ag}_5\text{IW}_2\text{O}_8$, отвечающие содержанию 33,3 и 67 мол.% Ag_2WO_4 соответственно. Они также являются ионными проводниками, однако величины σ для них незначительны, поэтому основное внимание уделялось ТЭЛ $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$.

Образцы получали с помощью стандартной процедуры твердофазного синтеза. Электролит состава $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$ не может быть приготовлен из чистого расплава, поскольку он плавится инконгруэнтно:

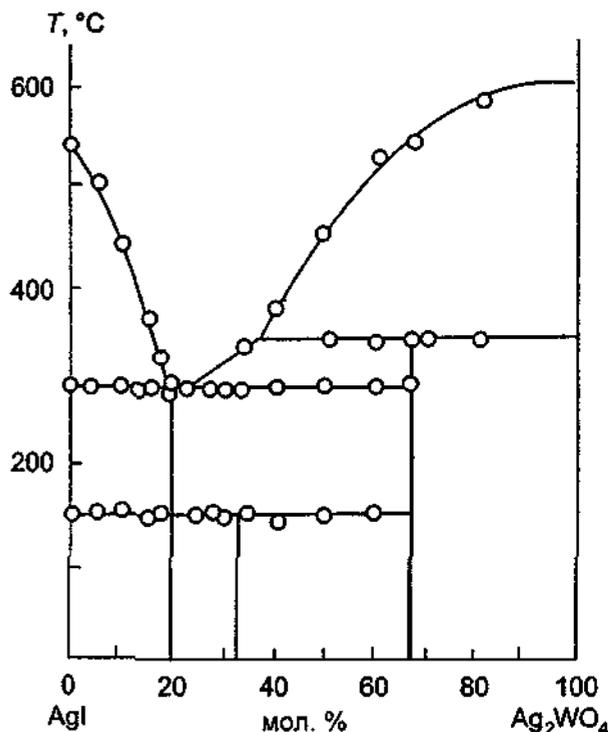
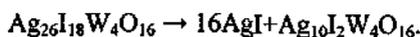


Рис. IV.1.2.12. Диаграмма состояния квазибинарной системы AgI— Ag_2WO_4 [55].



При разложении появляется большое количество иодистого серебра, что может быть легко зафиксировано.

Быстрое плавление смеси $4\text{AgI}:\text{Ag}_2\text{WO}_4$ с последующей закалкой приводит к получению $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$ и небольшого количества $\text{Ag}_{10}\text{I}_2\text{W}_4\text{O}_{16}$.

Твердофазный синтез в восстановительной атмосфере невозможен: он проводится при избыточном давлении кислорода. В [56] была применена специальная аппаратура для твердофазного синтеза, позволяющая вести отжиг спрессованной смеси в атмосфере O_2 (до 7 атм.) и условиях, предотвращающих испарение AgI из таблетки.

Модифицированный метод Чохральского с индукционным нагревом был использован для выращивания кристаллов [57]. Предварительно готовился расплав, слегка обогащенный $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$: хотя это и приводило к заметному повышению температуры роста (до 294°C) и невозможности получения кристаллов с большим поперечным сечением, зато выращенные образцы были высокого качества. При скорости вращения стержня с затравкой 20–40 об./мин и скорости вытягивания 3–4 мм/ч удалось вырастить кристаллические слитки диаметром до 0,3 см и длиной до 12 см.

Кристаллическая структура $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$ (пр.гр. C2, 2 молекулы в моноклинной элементарной ячейке с $a = 16,76 \text{ \AA}$, $b = 15,52 \text{ \AA}$, $c = 11,81 \text{ \AA}$ и $\beta = 103,9^\circ$) достаточно сложна [56], поэтому остановимся лишь на основных ее особенностях. Структура может быть описана с помощью 90 иодных полиэдров (88 тетраэдров и 2 октаэдра в элементарной ячейке), имеющих общие грани, и 120 полиэдров, образованных одновременно ионами Γ и O^{2-} . Каналы проводимости сформированы иодными полиэдрами, имеющими общие грани, в них разме-

шено (в среднем) 23,2 (из 52) катионов серебра (т.е. 44,5%). Заселенность серебра в I-0 полиэдрах (в каналах) выше, чем в иодных полиэдрах, что указывает на большую подвижность Ag^+ в иодных полиэдрах. Ионы серебра занимают позиции в 12 смешанных I-0 полиэдрах и 16,8 катионов Ag находятся в 24 других позициях: все они не участвуют в процессах переноса.

Измерения проводимости были проведены как на поликристаллических, так и монокристаллических образцах [58–62]; экспериментальные данные сведены в табл. 3. Результаты измерений электропроводности монокристалла $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$, приведенные на рис. IV.1.2.13, указывают на существование двух фазовых переходов 1-го рода при 246 и 197 К

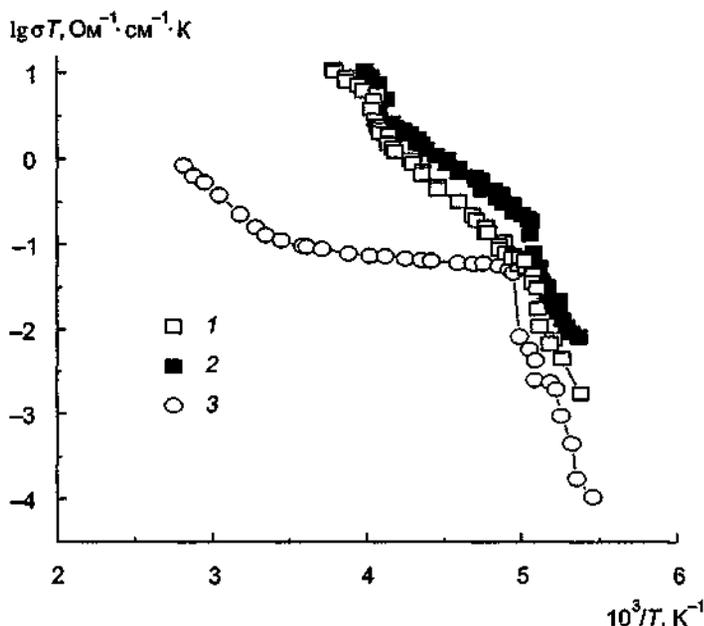


Рис IV.1.2.13 Проводимость $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$.

1 — $\sigma \parallel$ оси *a*, 2 — $\sigma \perp$ оси *a* (по данным [63]), 3 — $\sigma \perp$ оси *a* (по данным [64]).

[63] (по данным [64] при 285 и 199 К). Анизотропия проводимости не очень значительна, как и ожидалось из структурного рассмотрения. Среднее значение проводимости (при 25°C) составляет $0,097 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, что в 1,6 раза выше лучших значений σ , полученных на поликристаллических образцах. Следует отметить, что в высокотемпературной α -фазе энергия активации проводимости монокристаллов является температурно-зависимой (от 0,17 эВ при 25°C до 0,16 эВ при 200°C), что не обнаружено на поликристаллических образцах.

Коэффициенты диффузии (D_{Ag}^*) серебра, измеренные с помощью радиоактивных индикаторов (изотоп $\text{Ag}^{110\text{m}}$), представлены на рис. IV.1.2.14 [62]; экспериментальные данные в области 110–190°C хорошо аппроксимируются линейной зависимостью (уравнение Нернста—Эйнштейна) (в $\text{см}^2/\text{с}$)

$$D^* = 6 \cdot 10^4 \exp(-0,183/kT).$$

Это означает, что фактор корреляции Хейвена практически равен 1 во всем диапазоне температур.

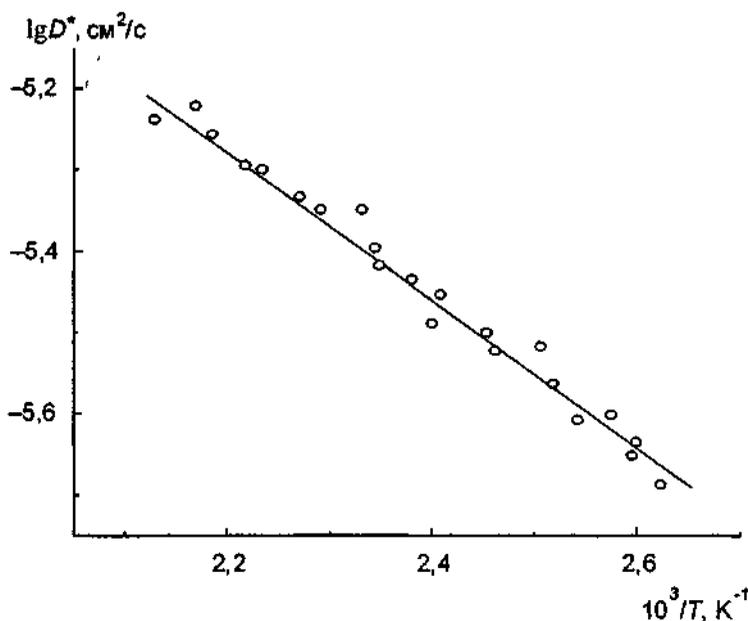


Рис. IV.1.2.14. Температурная зависимость коэффициента диффузии катионов Ag^+ в $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$ (по данным [62]).

Исследования термоэлектрических свойств $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$, проведенные в различных интервалах температур [28, 29, 59, 61], также указывают на аномальное поведение термоЭДС в окрестности низкотемпературного фазового перехода при 193 К (рис. IV.1.2.15, а). Величины теплот переноса, приведенные в табл. 3, сравнимы со значениями энергий активации проводимости, что свидетельствует о применимости простейших теоретических моделей.

Наличие фазовых переходов было подтверждено прямыми исследованиями теплоемкости поликристаллов [65, 66] (рис. IV.1.2.16): переходы 1-го рода при $T_1 = 198,5$ К и $T_2 = 248,6$ К и размытый переход λ -типа при $T_3 = 275,6$ К (возможно, переход порядок—беспорядок). При $T < T_1$ наблюдаются резкие аномалии транспортных свойств (σ и Θ), в то время как при T_3 происходит лишь изменение энергии активации проводимости [64]. Прецизионные структурные исследования [67] подтверждают наличие трех низкотемпературных фаз $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$.

Для $\text{Ag}_4\text{I}_2\text{WO}_4$ в [68] были изучены транспортные характеристики — проводимость и термоЭДС. Величина ионной проводимости при 300 К составляет $4,08 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что примерно в 2 раза меньше проводимости $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$. Температурные зависимости $\sigma(T)$ указывают на скачкообразное изменение σ при 432 К, при этом энергия активации не меняется и составляет 0,08 эВ. Для термоЭДС фазовый переход наблюдается при 434 К, а теплота переноса имеет величину 0,05 эВ в низкотемпературной области и 0,11 эВ в высокотемпературной. Электронная проводимость соединения очень мала: $\sigma_{el} = 3,97 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 К.

Образцы $\text{Ag}_5\text{IW}_2\text{O}_8$ были получены электролитическим осаждением в виде пленок [69]. Из анализа диэлектрических данных была определена энергия активации релаксационного процесса, которая составляет 0,3 эВ; она согласуется с прямыми измерениями проводимости [55].

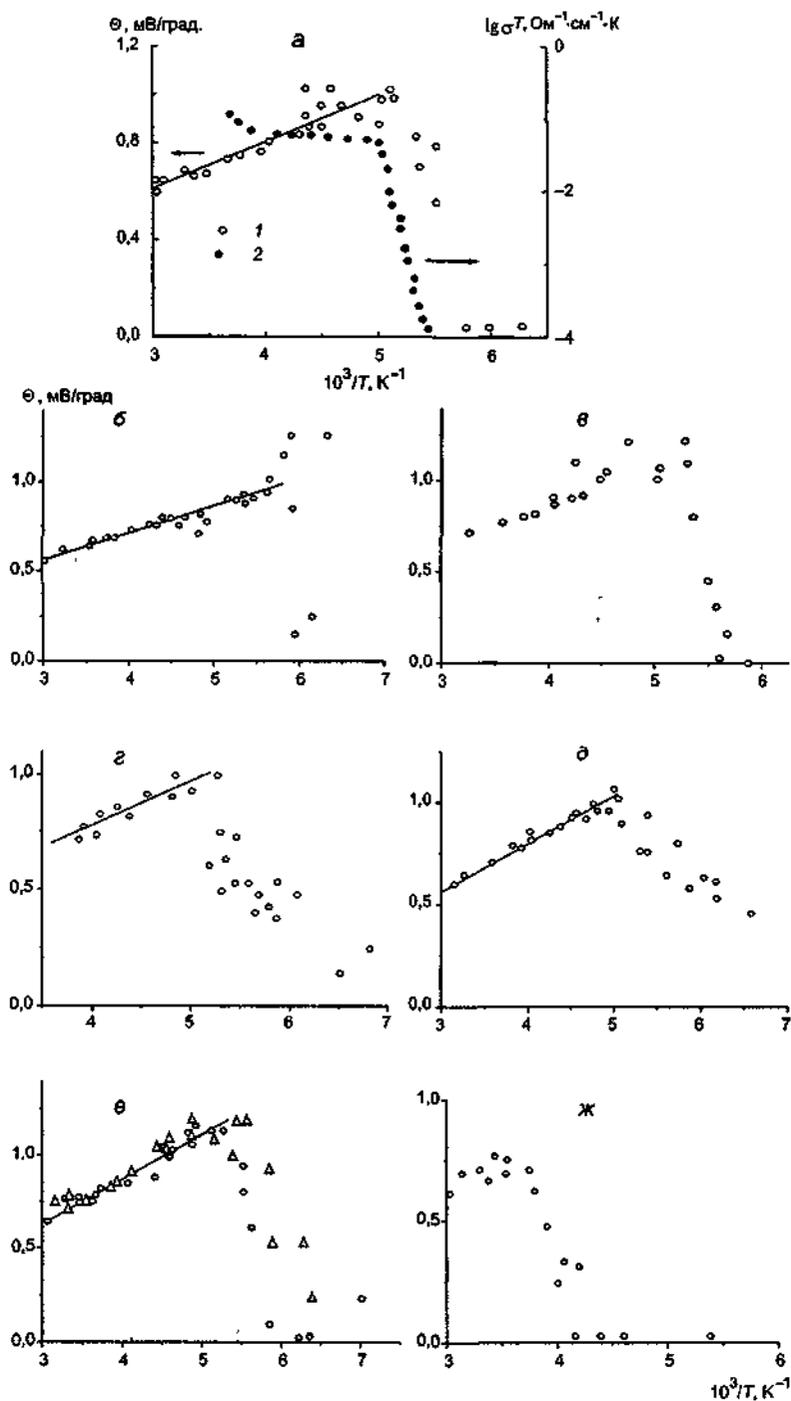


Рис. IV.1.2.15. Температурные зависимости термоЭДС (1) и проводимости (2) $\text{Ag}_{26}1_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$ (а), $\text{Ag}_{19}1_{15}\text{P}_2\text{O}_7$ (б), $\text{Ag}_71_4\text{PO}_4$ (в), $\text{Ag}_41_6\text{MoO}_4$ (г), $\text{Ag}_71_4\text{VO}_4$ (д), $\text{Ag}_71_4\text{AsO}_4$ (е) и $\text{Ag}_61_4\text{CrO}_4$ (ж).
 а — б по данным [29], б–ж — Θ по данным [28]; О и Δ в е — разные условия синтеза.

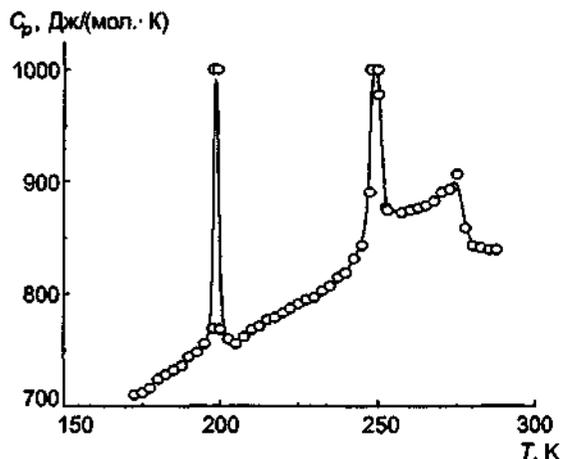


Рис. IV.1.2.16. Теплоемкость $\text{Ag}_{26}\text{I}_{13}\text{W}_4\text{O}_{16}$ (по [66]).

Система $\text{AgI}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$. В литературе сообщалось [70] о существовании трех соединений в системе $\text{AgI}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (рис. IV.1.2.17): $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{AgI}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 12:1$), $\text{Ag}_{20}\text{I}_8(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (8:3) и $\text{Ag}_5\text{IP}_2\text{O}_7$ (1:1). В более ранней работе [71] указывалось на существование четырех индивидуальных соединений: $\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{AgI}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 15:1$), $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ (12:1), $\text{Ag}_6\text{I}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (2:1) и $\text{Ag}_9\text{IP}_4\text{O}_{14}$ (1:2).

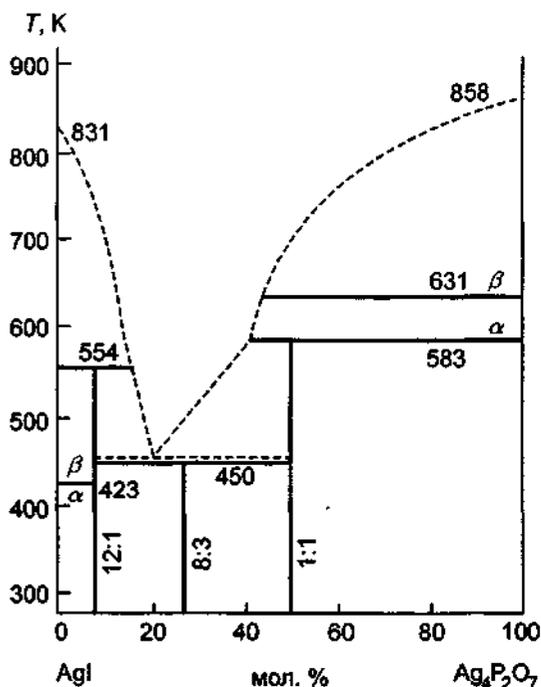


Рис. IV.1.2.17. Диаграмма состояния квазибинарной системы $\text{AgI}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [70].

Обогащенные серебром фазы являются ионными проводниками. ТЭЛ $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ плавится инконгруентно, тем не менее кристаллы выращивали [72] из расплава, для чего брали

кварцевую ампулу с коническим носиком. При использовании геометрии Бриджмена в режиме охлаждения (температура горячей зоны не выше 150°C, скорость опускания ампулы 1 мм/ч, что соответствовало скорости охлаждения 0,5 град./ч, длительность отжига 10 суток) в конической части откачанной ампулы образовывалась буля с включениями как стеклофазы, так и отдельных монокристаллов размерами до нескольких миллиметров; эти монокристаллы были применены для кондуктометрических измерений.

Для рассматриваемой системы кристаллическая структура определена лишь для одного соединения — $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$. Атомы иода формируют гексагональную плотно упакованную кристаллическую решетку (пр.гр. $R\bar{6}/mcs$) с крупными каналами, в которых находятся P_2O_7 группировки (отметим, что такой же мотив наблюдается и в $Ru_7Ag_5I_6$, с заменой ионов пиридина Ru_7 на ионы $Ag_6P_2O_7$). Катионы серебра распределены по 4 наборам позиций; их заселенность при комнатной температуре приведена в табл.2. В структуре можно выделить полиэдры с находящимися в них Ag^+ , которые имеют друг с другом общие грани и образуют связную сеть каналов. Поскольку каждая позиция для Ag^+ в среднем заселена на одну четверть, то катионы серебра могут достаточно свободно двигаться между позициями, что обеспечивает высокую проводимость соединения.

Транспортные свойства

На рис. IV.1.2.18 показана электропроводность образцов системы $AgI-Ag_4P_2O_7$ разного состава, причем полученные результаты достаточно хорошо описываются в рамках теории перколяции эффективной среды (см. гл. III, §2). Для того чтобы определить электропроводность образца любого состава, было сделано допущение, что точка на фазовой диаграмме может рассматриваться как двухфазная смесь из однофазных продуктов слева и справа от точки. Тогда общая проводимость двухфазной смеси может быть рассчитана, если известны величины каждого из компонентов смеси.

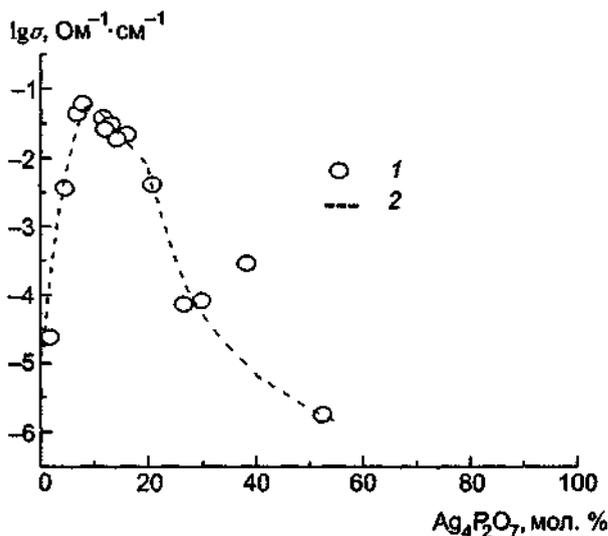


Рис. IV.1.2.18. Проводимость системы $AgI-Ag_4P_2O_7$ [70].
1 — эксперимент; 2 — расчет.

Температурные зависимости проводимости индивидуальных соединений приведены на рис. IV.1.2.19. Для соединения состава 12:1 на кривой ($lg\sigma, 1/T$) наблюдается излом при $T=220$ К, сопровождаемый изменением энергии активации проводимости от 0,14 до 0,28 эВ.

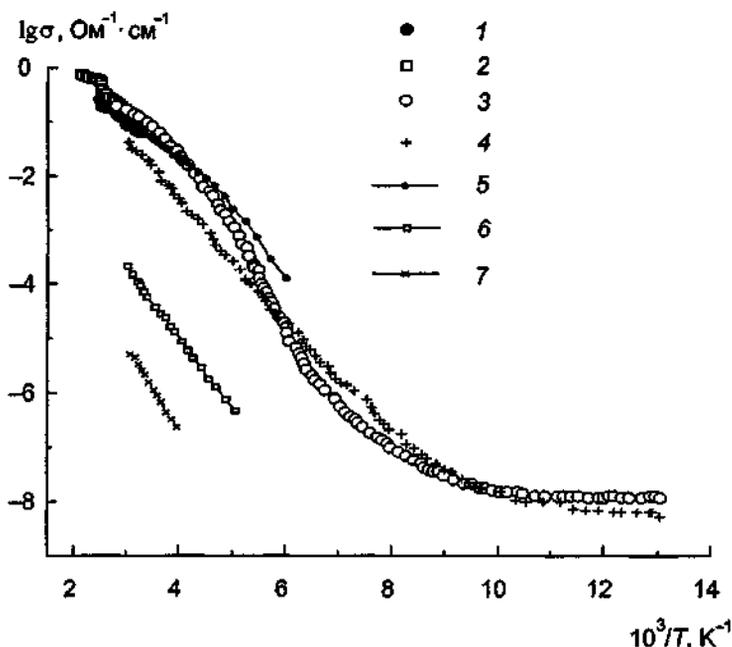


Рис IV 1 2 19 Температурные зависимости проводимости материалов в системе AgI—Ag₃P₂O₇

1 — Ag₁₆I₁₂P₂O₇ по данным [73], 2 — Ag₁₉I₁₅P₂O₇ по данным [75], 3, 4 — монокристалл Ag₁₆I₁₂P₂O₇ по данным [70] 3 — σ || оси с, 4 — σ ⊥ оси с, 5 — Ag₁₆I₁₂P₂O₇ по данным [70], 6 — 8AgI—3Ag₄P₂O₇ по данным [70], 7 — Ag₅I₂P₂O₇ по данным [70]

По данным [73] проводимость Ag₁₆I₁₂P₂O₇ (поликристалл) при 300 К составляет 0,06 Ом⁻¹·см⁻¹, а параметры температурной зависимости приведены в табл. 3.

Данные измерений коэффициента термоЭДС Ag₁₆I₁₂P₂O₇ описываются уравнением (в мВ/град.)

$$\Theta = -0,15(10^3/T) + 0,441.$$

Соединение Ag₁₉I₁₅P₂O₇ [71], существование которого подвергается сомнению [70], имеет σ = 0,09 Ом⁻¹·см⁻¹ при 300 К и разлагается на AgI и Ag₁₆I₁₂P₂O₇ при T > 147°C (однако по данным [74, 75] оно стабильно до 200°C).

Измерения термоЭДС (см. рис. IV.1.2.15,6) [28] и проводимости Ag₁₉I₁₅P₂O₇ [74, 75] (табл. 3) указывают на существование фазового перехода при 116°C, который сопровождается скачкообразным изменением проводимости (рис. IV.1.2.19) и коэффициента термоЭДС.

Система AgI—Ag₃PO₄. Фазовая диаграмма системы AgI—Ag₃PO₄ показана на рис. IV.1.2.20 [71]. Высокопроводящим является лишь соединение Ag₇I₄PO₄, которое выше 79°C разлагается на AgI и Ag₃PO₄. Ионная проводимость материала составляет 0,015 Ом⁻¹·см⁻¹ при 25°C, а температурная зависимость в диапазоне 4–79°C подчиняется уравнению Аррениуса с E_a = 0,21 эВ [76].

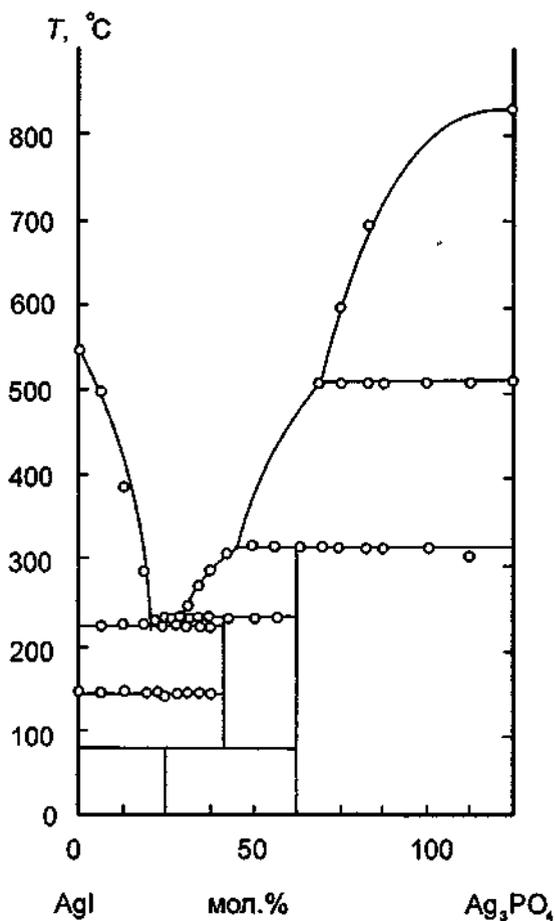


Рис IV 1 2 20 Фазовая диаграмма системы AgI—Ag₃PO₄ [71]

Коэффициент термоЭДС в том же температурном интервале описывается выражением [77] (в мВ/град.)

$$\Theta = -0,20(10^3/T) + 0,255.$$

На рис. IV.1.2.15,в показана температурная зависимость термоЭДС [28], которая указывает на наличие низкотемпературного фазового перехода.

Близость значений энергий активации проводимости (0,21 эВ) и теплоты переноса (0,20 эВ) свидетельствует в пользу структурной разупорядоченности Ag₇I₄PO₄.

Стабильность ТЭЛ Ag₇I₄PO₄ в контакте с иодом была изучена в [78]. В сухой атмосфере образец может поглощать в газовой фазе свыше 1,33 моля I₂ (на 1 моль Ag₇I₄PO₄) без заметного насыщения в течение 1460 ч.

Для нескольких систем, рассмотренных ниже, отсутствуют систематические исследования фазовых диаграмм, кристаллической структуры и т.п. Тем не менее в этих системах были обнаружены материалы (соединения) с интересными транспортными характеристиками. Следует отметить, что в большинстве случаев нет разницы в свойствах соединений, полученных в квазибинарной системе AgI—Ag_nXO₄ или в тройной системе AgI—Ag₂O—XO_m [79].

Система AgI—Ag₂MoO₄. В системе AgI—Ag₂MoO₄ обнаружено [80] высокопроводящее соединение Ag₆I₄MoO₄, стабильное до 88°C, ионная проводимость которого составляет $\sigma = 6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 23°C [80] или $\sigma = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C [81]. Электронная проводимость существенно меньше: $\sigma_{el} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [81]. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС показаны на рис. IV.1.2.15,з. Значение теплоты переноса $Q^* = 0,18$ эВ [28] (в диапазоне 200–300 К) меньше энергии активации проводимости $E_a = 0,24$ эВ (однако данные для электропроводности получены при более высоких температурах: 240–360 К).

Система AgI—Ag₃VO₄. Для состава Ag₇I₄VO₄ величина ионной проводимости составляет $0,007 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [82, 83] или $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [84] при 25°C ($\sigma_{el} \approx 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [85]).

Из температурных зависимостей коэффициента термоЭДС были найдены величины теплот переноса: $Q^* = 0,17$ эВ [84], $Q^* = 0,182$ эВ (в диапазоне 25–60°C [86]) и $Q^* = 0,22$ эВ (200–300 К [28]) (рис. IV.1.2.15,д).

Система AgI—Ag₃AsO₄. Для состава Ag₇I₄AsO₄ величина ионной проводимости составляет $0,004 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C ($\sigma_{el} \approx 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [82, 83].

Теплоты переноса, определенные из температурных зависимостей коэффициента термоЭДС, составляют: $Q^* = 0,24$ – $0,27$ эВ (210–300 К [28]) и $Q^* = 0,20$ эВ [87, 88]) (рис. IV.1.2.15,е).

Система AgI—Ag₂CrO₄. В системе $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ существуют два соединения: при $x = 33$ мол.% и $x = 80$ мол.%, что следует из фазовой диаграммы [89]. По данным [90, 91] величина проводимости (при комнатной температуре) составляет $\sigma = 3,28 \cdot 10^{-3}$ и $\sigma = 4,62 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для составов с 33 и 80 мол.% соответственно ($\sigma = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ по данным [80] для состава с 80 мол. %). Следует отметить, что проводимость материалов не изменяется в течение 1 месяца.

Электронная проводимость $\sigma_{el} = 7,12 \cdot 10^{-6}$ и $1,10 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 303 К для 33 и 80 мол. % AgI соответственно.

Композиционные зависимости σ и энергии активации показаны на рис. IV.1.2.21 [91].

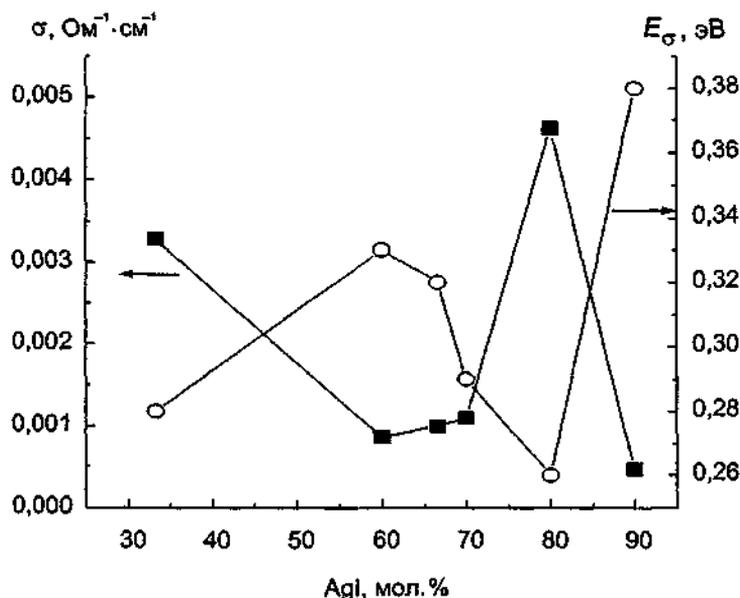


Рис IV.1.2.21 Проводимость (при $T = 30^\circ\text{C}$) и энергия активации проводимости в системе AgI—Ag₂CrO₄ (по данным [91])

Для $x = 80$ мол % измерена [91] термоЭДС (в мВ/К)

$$\Theta = -0,254 (10^3/T) + 0,218,$$

а изменения Θ в широком диапазоне температур показаны на рис. IV.1.2.15,ж [28].

Системы $AgI-Ag_2SO_4$, $AgI-Ag_2Cr_2O_7$, $AgI-AgVO_3$, $AgI-Ag_2Mo_2O_7$, $AgI-AgNbO_3$. Наконец, отметим существование высокопроводящих фаз в системах $xAgI-(1-x)Ag_2SO_4$ (для состава $x = 0,8$ $\sigma(25^\circ C) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $E_\sigma = 0,24$ эВ), $xAgI-(1-x)Ag_2Cr_2O_7$ (для состава $x = 0,85$ $\sigma(25^\circ C) = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $E_\sigma = 0,17$ эВ [83, 93, 94]), $xAgI-(1-x)AgVO_3$ (для состава $x = 0,65$ $\sigma(25^\circ C) = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [95]). В этой системе высокая ионная проводимость отмечалась и для состава $AgI-4AgVO_3$ [96].

В системе $xAgI-(1-x)AgNbO_3$ состав с $x = 0,4$ имеет $\sigma = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 335 К [96]. Высокопроводящие составы обнаружены [97] и в системе $AgI-Ag_2Mo_2O_7$ с содержанием около 75 мол.% AgI

В работе [98] были установлены высокопроводящие композиции в более сложных системах: состав (в мол.%) 66,6 AgI—22,0Ag₂O—11,1(0,8V₂O₅—0,2P₂O₅) имеет ионную и электронную проводимости (при 32°C) $8,2 \cdot 10^{-2}$ и $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Reuter B, Pickardt J, Hardel K // Z. Physik Chem NF 1967 Bd 56 S 309
- 2 Takahashi T, Yamamoto O, Mori H // Denki Kagaku 1967 Vol 35, N 3. P 181
- 3 Blachnik R, Dreisbach H A // J Solid State Chem. 1985 Vol 60, N 1 P:115
- 4 Chodell G, Magistris A, Schiraldi A // Z Physik Chem NF 1979 Bd 118 S 177
- 5 Kennedy J H, Chen F J // Inorg Nucl Chem 1970 Vol 32 P 695
- 6 Takahashi T, Yamamoto O // Electrochim Acta. 1966 Vol 11 P 779
- 7 Kojima A, Hoshino S, Noda Y et al // J Cryst Growth 1989 Vol 94, N 2 P 293
- 8 Perenthaler E, Schulz H, Beyeler H U // Acta Cryst 1981 Vol B37, N 5 P 1017
- 9 Cho N, Thutcher J H, Niczylas C V, Booth C // Solid State Ionics 1994 Vol 68, N 1/2 P 57
- 10 Hoshino S, Shapiro S M, Fujishita H, Sakuma T // J Phys Soc Japan 1998 Vol 57, N 12 P 4199
- 11 Hoshino S, Sakuma T, Fujishita H, Shibata K // J Phys Soc Japan 1983 Vol 52, N 4 P 1261
- 12 Didisheim J-J, McMullan R.K, Wuensch B J // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 1150
- 13 Hoshino S, Sakuma T, Fujii Y // J Phys Soc Japan 1979 Vol 47, N 4 P 1252
- 14 Hoshino S, Takashige M, Fujishita H // J Phys Soc Japan 1987 Vol 56, N 8 P 2795
- 15 Hoshino S, Sakuma T, Fujii Y // J Phys Soc Japan 1978 Vol 45, N 2 P 705
- 16 Yagi Y, Fujii K, Kondo H // J Phys Soc Japan 1995 Vol 64, N 3 P 981
- 17 Shibata K, Hoshino S // J Phys Soc Japan 1985 Vol 54, N 10 P 3671
- 18 Hoshino H, Yanagita H, Shimoi M // J Chem Soc Faraday Trans 1A. 1974 Vol 70, N 2 P 281
- 19 Власов Ю Г, Муриш И В, Бычков Е А // Вестн Ленингр ун-та. 1975 № 22 С 129
- 20 Власов Ю Г, Ермаленко Ю Е, Николаев Б А // Электрохимия 1981 Т 17, № 10 С 1448
- 21 Широков Ю В // Изв АН СССР Неорг материалы 1980 Т 16, N 5 С 933
- 22 Kojima A, Tozaki K-I, Ogata T et al // J Phys Soc Japan 1988 Vol 57, N 1 P 176
- 23 Michihiro Y, Ohtani A, Ohno T et al // Solid State Ionics 1989 Vol 35, N 3/4 P 337
- 24 Tozaki K-I, Kojima A // J Phys Soc Japan 1993 Vol 62, N 9 P 2960
- 25 Seguchi Y, Mekata M // J Phys Soc Japan 1985 Vol 54, N 9 P 3447
- 26 Ihara S, Suzuki K // J Phys Soc Japan 1985 Vol 54, N 7 P 2607
- 27 Magistris A, Pezzati E, Smirni C // Z Naturforsch 1972 Bd 27a S 1379
- 28 Иванов-Шниц А К, Боровков В С, Широков Ю В и др // Электрохимия 1980 Т 16, № 7 С 985
- 29 Иванов-Шниц А К // Физ тв тела. 1980 Т 22, № 1 С 40
- 30 Bruesch P, Beyeler H U, Strassler S // Phys Rev B 1982 Vol 25, N 2 P 541
- 31 Mekata M, Seguchi Y // Hyperfine Interactions 1983 Vol 15/16, N 1/4 P 845
- 32 Seguchi Y, Mekata M // J Phys Soc Japan 1985 Vol 54, N 9 P 3454
- 33 Andreoni W // J Phys C Solid State Phys 1981 Vol 14, N 28 P 4017
- 34 Gras B, Funke K // Solid State Ionics 1981 Vol 2, N 4 P 341
- 35 Funke K, Kantimm Th., Maue Th et al // Ber Bunsenges Physik Chem 1989 Bd 93, N 11 S 1330

- 36 Hoshino S, Fujishita H, Takahashi M, Sakuma T // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4 P 35
- 37 Kanashiro T, Michihiro Y, Ozaki J e a // J Phys Soc Japan 1987 Vol 56, N2 P 560
- 38 Kojima A, Akao F // J Phys Soc Japan 1982 Vol 51, N 18 P 2377
- 39 Michihiro Y, Kojima A, Kanashiro T e a // Solid State Ionics 1989 Vol 58, N2 P 533
- 40 Michihiro Y, Kanashiro T, Kishimoto Y e a // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 205
- 41 Michihiro Y, Kanashiro T, Kishimoto Y e a // J Phys Soc Japan 1991 Vol 60, N 11 P 3736
- 42 Funke K, Kanitzm T, Maue T e a // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 275
- 43 Saito F, Tozaki K-I, Kojima A // J Phys Soc Japan 1993 Vol 62, N9 P 3351
- 44 Sakuma T, Hoshino S // J Phys Soc Japan 1980 Vol 49, N2 P 678
- 45 El Kettai M, Malugani J P, Mercier R, Tachez M // Solid State Ionics 1986 Vol 20, N2 P 87
- 46 Huber H, Mali M, Roos J, Brinkmann D // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 1188
- 47 Kawamura J, Shimoji M, Hoshino H // J Phys Soc Japan 1981 Vol 50, N1 P 194
- 48 Kawamura J, Shimoji M // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4 P 41
- 49 Kennedy J H, Chen F // J Electrochem Soc 1969 Vol 116, N2 P 207
- 50 Huber H, Mali M, Roos J, Brinkmann D // Phys Rev B 1988 Vol 37, N4 P 1441
- 51 Reuter B, Hardel K // Z. Anorg. Allg. Chem 1965 Bd 340, N3/4 S 158
- 52 Sakuma T, Fujishita H, Hoshino S // J Phys Soc Japan 1982 Vol 51, N8 P 2628
- 53 Beeken R B, Menningen K L // J Appl Phys 1989 Vol 66, N 11 P 5340
- 54 Beeken R B, Jetzer W L, Smith D R // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt I P 176
- 55 Takahashi T, Ikeda S, Yamamoto O // J Electrochem Soc 1973 Vol 120 P 647
- 56 Chan L Y Y, Geller S // J Solid State Chem 1977 Vol 21, N4 P 331
- 57 Ruse G F, Geller S // Revue de Chimie minerale 1980 Vol 17, N4 P 254
- 58 Chiodelli G, Magistris A, Schiraldi A // Electrochim Acta 1973 Vol 19, N10 P 655
- 59 Shahi K, Chandra S // Phys Stat Sol (a) 1975 Vol 28, N2 P 653
- 60 Schiraldi A, Chiodelli G, Magistris A // J Appl Electrochem 1976 Vol 6, N3 P 251
- 61 Schiraldi A, Chiodelli G, Magistris A // J Power Sources 1978 Vol 2, N3 P 257
- 62 Власов Ю Г, Ермоленко Ю Е, Глазунов С В, Колодников В В // Электрохимия 1987 Т 23, № 2 С 270
- 63 Geller S, Wilber S A, Ruse G F e a // Phys Rev B 1980 Vol 21, N6 P 2506
- 64 Habbal F, Zvirgzds J A, Scott J F // J Phys Chem 1978 Vol 69, N 11 P 4984
- 65 Greer A L, Habbal F, Scott J F, Takahashi T // J Chem Phys 1980 Vol 73 P 5833
- 66 Hall P G, Armitage D A, Linford R G // J Phys C Solid State Phys 1983 Vol 16, N23 P L835
- 67 De Boer M P, Geller S // J Solid State Chem 1983 Vol 48, N1 P 121
- 68 Suthanithiraraj S A, Babuji B // Bull Electrochem 1988 Vol 4, N4 P 389
- 69 Suthanithiraraj S A, Babuji B, Radhakrishna S // J Mat Sci 1984 Vol 3, N2 P 156
- 70 Steyer M, Segel S L, Noad J e a // J Solid State Chem 1982 Vol 42, N2 P 191
- 71 Takahashi T, Ikeda S, Yamamoto O // J Electrochem Soc 1972 Vol 119, N4 P 477
- 72 Garrett J D, Greedan J E, Faggiani R e a // J Solid State Chem 1982 Vol 42, N2 P 183
- 73 Murugesamoorthi K A, Radhakrishna S // J Mat Sci Lett 1985 Vol 4, N6 P 801
- 74 Avasthi M N, Saleem M, El-Gemal M T // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N1 P 43
- 75 Avasthi M N, El-Gemal M T, Saleem M // Phys Stat Sol (a) 1982 Vol 69, N1 P 535
- 76 El-Gemal M T, Saleem M, Avasthi M N // Phys Stat Sol (a) 1980 Vol 57, N2 P 499
- 77 Saleem M, Avasthi M N, El-Gemal M T // J Phys Chem Solids 1980 Vol 41, N12 P 1323
- 78 Casanova J R, Lopez Tonazzi J C, Franco J I // Solid State Ionics 1997 Vol 96, N1/2 P 107
- 79 Minami T, Nambu H, Tanaka M // J Amer Ceram Soc 1977 Vol 60, N9/10 P 467
- 80 Takahashi T // Fast ion transport in solids / Eds P Vashita, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 521
- 81 Широков Ю В, Боровков В С // Электрохимия 1979 Т 15, № 1 С 85
- 82 Scrosati B, Papaleo F, Pistola G, Lazzari M // J Electrochem Soc 1975 Vol 122, N3 P 339
- 83 Lazzari M, Scrosati B, Vincent C A // Electrochim Acta 1977 Vol 22, N1 P 51
- 84 Hariharan K, Tomy C V, Kaushik R // J Mat Sci Lett 1985 Vol 4, N 11 P 1379
- 85 Hariharan K, Kaushik R // J Mat Sci 1987 Vol 22, N9 P 3335
- 86 Hariharan K, Kaushik R // Materials Chemistry and Physics 1986 Vol 15, N5 P 447
- 87 Avasthi M N // Phys Stat Sol (a) 1982 Vol 71 P K177
- 88 Avasthi M N, Saleem M, El-Gemal M T // J Phys C Solid State Phys 1981 Vol 14, N24 P 3521
- 89 Magistris A, Chiodelli G, Campari G V // Z. Naturforsch 1976 Bd 31a, N 8 S 974
- 90 Durga Rani A N, Hariharan K // Bull Electrochem 1988 Vol 4, N 8 P 717
- 91 Durga Rani A N, Hariharan K // Materials Chemistry and Physics 1991 Vol 30, N1 P 1
- 92 Takahashi T, Nomura E, Yamamoto O // J Appl Electrochem 1972 Vol 2, N1 P 51
- 93 Kuwano J, Kato M // Denki Kagaku 1975 Vol 43, N12 P 734
- 94 Scrosati B, Ricci A, Lazzari M // J Appl Electrochem 1976 Vol 6, N3 P 237

- 95 *Mentus S V, Susic M V* // *Solid State Ionics* 1990 Vol 38, N 3/4 P 195
 96 *Scholten B B, Brouwer A, Broers G H J* // *J Appl Electrochem* 1978 Vol 8, N 2 P 165
 97 *Bonino F, Lazzari M, Lonardi A e a.* // *J Solid State Chem* 1977 Vol 20 P 315
 98 *Prasad P S S, Radhakrishna S* // *J Solid State Chem* 1988 Vol 76, N 1 P 7

Дополнительная литература

- 1 *Anya M, Wakamura K* Temperature dependence of the dynamical effective charge in Ag_2SI // *Solid State Ionics* 1996 Vol 86/88, pt 1 P 183
 2 *Beeken R B, Haase A T, Hoerman B H, Klawikowski S J* The effect of non-stoichiometry in Ag_3SBr // *Solid State Ionics* 1998 Vol 113/115 P 509
 3 *Beeken R.B, Wright T J, Sakuma T* Effect of chloride substitution in the fast ion conductor Ag_3SBr // *J Appl Phys* 1999 Vol 85, N 11 P 7635

1.3. Суперионные проводники в квазибинарных системах с общим анионом

1.3.1. Система $\text{AgI}-\text{HgI}_2$. Кристаллическая структура и свойства меркуроиодида серебра Ag_2HgI_4 привлекали к себе внимание с пионерских работ Кетелаара, выполненных еще в 30-е годы [1, 2]. Как видно из рис. IV.1.3.1, в системе $\text{AgI}-\text{HgI}_2$ существуют (при нормальном давлении) [3] две полиморфных модификации Ag_2HgI_4 , причем состав высокотемпературной α -фазы может значительно отклоняться от стехиометрического

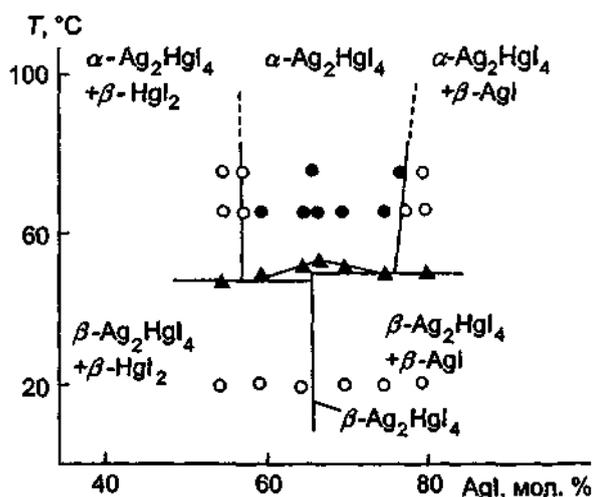


Рис IV 1 3 1 Участок диаграммы состояния квазибинарной системы $\text{AgI}-\text{HgI}_2$ [1]

● — однофазный продукт (данные РФА), ○ — двухфазный продукт (данные РФА), ▲ — данные, полученные из измерений проводимости

Способы приготовления поликристаллического Ag_2HgI_4 в значительной степени влияют на стехиометрию образцов, а следовательно, и на их электропроводность [4]. Условия и режимы протекания твердофазных реакций в системе $\text{AgI}-\text{HgI}_2$ подробно изучены в [5], а в более сложных реакционных системах — в [6, 7].

Монокристаллы Ag_2HgI_4 получали [8] из концентрированного раствора (3,0 М) K_2HgI_4 , насыщенного сначала HgI_2 , а затем AgI . Характерной особенностью выращивания монокристаллов служил большой избыток иодида ртути. За 4 недели в темноте на дне ростового сосуда образовывались желтоватые кристаллы, имеющие игольчатую форму и размеры около $1 \times 0,05 \times 0,02$ мм³. Ось игольчатых кристаллов отвечала направлению $\langle 100 \rangle$, многие кристаллы оказались сдвойникованными. Кристаллы высокого качества показали высокую стабильность при их хранении на воздухе и свету, однако наилучшие условия хранения — в сухой атмосфере в темноте.

Проводимость монокристаллических игл была измерена [9] двухконтактным методом на постоянном и переменном токе; полученные данные приведены на рис. IV.1.3.2 и в таблице. Здесь же указаны результаты исследований проводимости поликристаллических образцов при использовании СВЧ методики [10, 11].

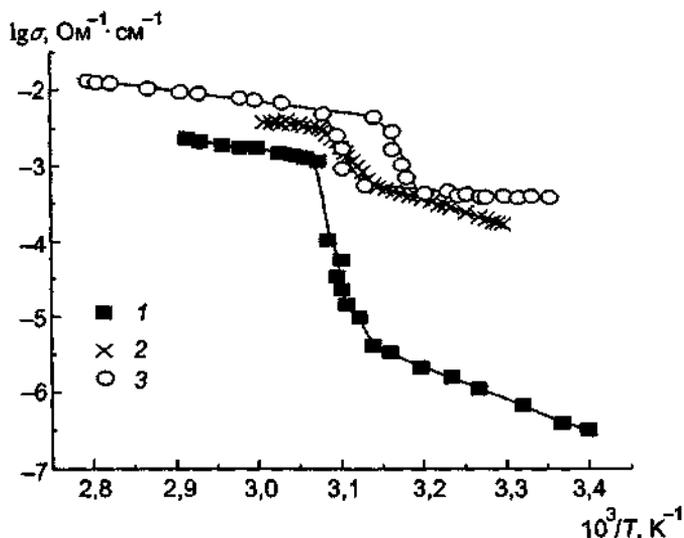


Рис IV 1 3 2 Проводимость Ag_2HgI_4
1 — измерения на частоте 1592 Гц [9], 2 — измерения на частоте $5 \cdot 10^8$ Гц [10], 3 — измерения на частоте 10 ГГц [11]

Параметры проводимости нестехиометрических поликристаллических образцов $\text{Ag}_{2(1-\delta)}\text{Hg}_{(1+\delta)}\text{I}_4$ зависят от степени отклонения от стехиометрии [3]: $\lg \sigma_0 (\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) = 3,85 - 6,34\delta$ и $E_\sigma (\text{эВ}) = 0,304 - 0,404\delta$.

В низкотемпературной области существования β -фазы можно отметить два температурных диапазона, в которых проводимость описывается уравнениями Аррениуса (таблица), а в окрестности $48-52^\circ\text{C}$ наблюдается (см. рис. IV.1.3.2) скачкообразное изменение σ , обусловленное $\alpha \rightarrow \beta$ -переходом.

В обеих фазах (α - и β -) ионы иода входят в состав жесткого остова и не принимают участия в переносе заряда. Более того, число переноса ионов ртути в α -фазе также пренебрежимо мало ($t_{\text{Hg}^{2+}} \approx 0,06$ по данным [1]), поэтому ионный транспорт осуществляется ионами серебра. Кристаллическая структура α - Ag_2HgI_4 разупорядоченного типа [12], в которой анионы образуют гранецентрированную кубическую подрешетку, а катионы распределены по междоузельным позициям, показана на рис. IV.1.3.3. Прецизионные структурные исследу-

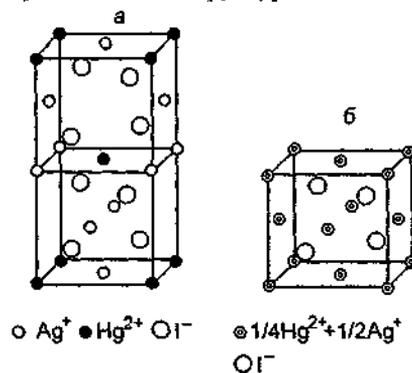


Рис IV 1 3 3 Кристаллическая структура β - Ag_2HgI_4 (a) и α - Ag_2HgI_4 (б)

a тетрагональная элементарная ячейка (пр гр I4) с $a = 6,322 \text{ \AA}$, $c = 12,605 \text{ \AA}$, б кубическая элементарная ячейка (пр гр F43) с $a = 6,35 \text{ \AA}$, три катиона в элементарной ячейке распределены по 4 возможным позициям

дования [13, 14] свидетельствуют, что три катиона Ag^+ , статистически распределенные по четырем тетраэдрическим позициям, испытывают сильные ангармонические колебания.

Транспортные свойства серебропроводящих материалов

Фаза (температурный диапазон)	Транспортные уравнения ($[\sigma]$, $Om^{-1}\cdot cm^{-1}$; $[\Theta]$, мВ/К)	Литература
α-фаза Ag_2HgI_4		
$T_{\alpha-\beta} = 50,7^\circ C$	$\sigma T = 4 \cdot 10^2 \exp(-0,37/kT)$	[1]
$T_{\alpha-\beta} = 51,3^\circ C$	$\sigma T = 1,6 \cdot 10^2 \exp(-0,33/kT)$	[9]
$T_{\alpha-\beta} = 50,7^\circ C$	$-\Theta = 0,0322 \cdot 10^3/T - 1,93$	[9]
$T_{\alpha-\beta} = 51,3^\circ C$	$-\Theta = 0,04 \cdot 10^3/T - 2,78$	[15]
β-фаза Ag_2HgI_4		
$T > 23^\circ C$	$\sigma = 2,6 \cdot 10^7 \exp(-0,81/kT)$	[9]
$T > 16^\circ C$	$\sigma = 1,3 \cdot 10^6 \exp(-0,74/kT)$	[9]
$T < 16^\circ C$	$\sigma = 2,2 \cdot 10^3 \exp(-0,58/kT)$	[9]
$T_{\alpha-\beta} = 50,7^\circ C$	$-\Theta = 0,0764 \cdot 10^3/T - 15,2$	[44]
$[(CH_3)_4N][Ag_{13}I_{15}]$		
$303 < T < 403$ K	$\sigma T = 2,37 \cdot 10^4 \exp(-0,197/kT)$	[40]
$300 < T < 433$ K	$-\Theta = 0,115 \cdot 10^3/T + 0,295$	[41]
$[(C_2H_5)_4N][Ag_{13}I_{15}]$		
$303 < T < 373$ K	$\sigma T = 1,33 \cdot 10^3 \exp(-0,261/kT)$	[40]
$300 < T < 433$ K	$-\Theta = 0,15 \cdot 10^3/T + 0,305$	[41]
$PyrAg_5I_6$		
$332 < T < 402$ K	$\sigma T = 1,63 \cdot 10^3 \exp(-0,21/kT)$	[47]
$Pyr_3Ag_{18}I_{23}$		
$300 < T < 390$ K	$\sigma T = 9,1 \cdot 10^3 \exp(-0,21/kT)$	[55]
0,075NPD1-0,925AgI		
$293 < T < 363$ K	$\sigma T = 7,37 \cdot 10^3 \exp(-0,17/kT)$	[59]
0,065TRIM-0,935AgI		
$293 < T < 363$ K	$\sigma T = 1,06 \cdot 10^4 \exp(-0,18/kT)$	[59]
0,03HMED-0,97AgI		
$295 < T < 363$ K	$\sigma T = 1,14 \cdot 10^3 \exp(-0,09/kT)$	[57]
0,08HMPD-0,92AgI		
$295 < T < 363$ K	$\sigma T = 1,02 \cdot 10^3 \exp(-0,12/kT)$	[57]
KCN4AgI		
$230 < T < 400$ K	$\sigma T = 9,9 \cdot 10^2 \exp(-0,08/kT)$	[71]

Фазовый переход также отчетливо проявляется при измерении термоЭДС [9, 15] поликристаллических образцов (рис. IV.1.3.4); соответствующие теплоты переноса в α - и β -фазах приведены в таблице. При фазовом $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе происходит и изменение объема, величина которого определялась из дилатометрических измерений [16] и составляет $\Delta V/V = 9,6 \cdot 10^{-3}$.

При фазовом $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе наблюдалось изменение скорости продольных ультразвуковых волн (рис. IV.1.3.5), а также коэффициента их поглощения [17, 18]. Изменение оптических спектров при фазовом переходе отмечалось в работах [19–21].

Отметим, что авторы работы [22] на основе исследований оптических свойств Ag_2HgI_4 сделали заключение о существовании в этих кристаллах биперехода (а не моно- α - β -перехода) с $T_1 = 318$ K и $T_2 = 325$ K.

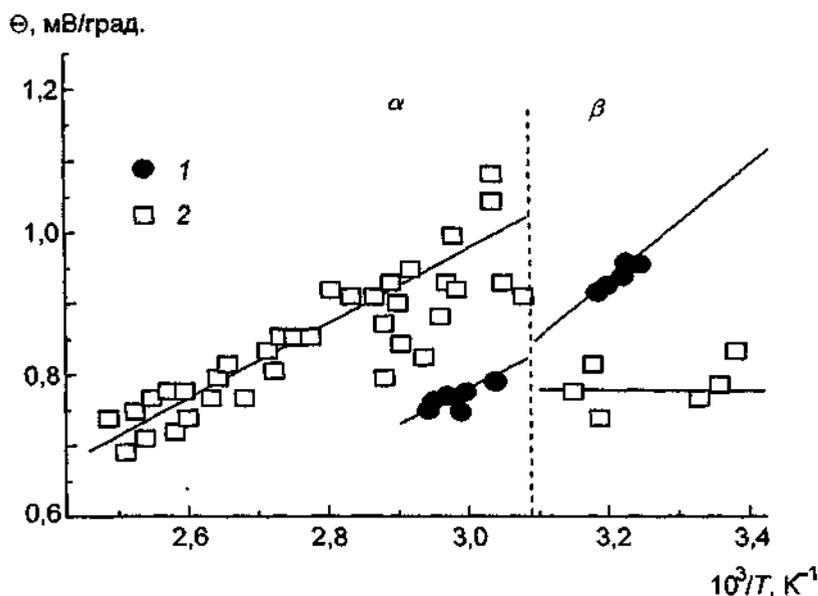


Рис IV 1 3 4 ТермоЭДС Ag_2HgI_4
1 — по [9], 2 — по [26]

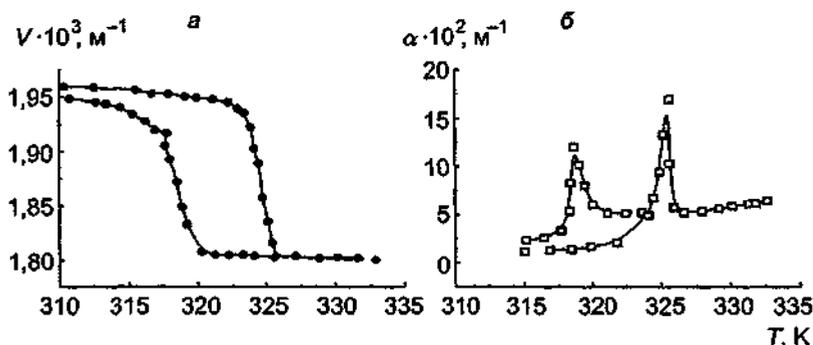


Рис IV 1 3 5 Температурные зависимости скорости продольных ультразвуковых волн ($V = 4,7$ МГц) (а) и коэффициента поглощения (б) ультразвука ($V = 42$ МГц) в Ag_2HgI_4 [18]

Термодинамическая теория фазового перехода в M_2HgI_4 ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$) дана Гирвином и Маханом [23]. В работах [24, 25] отмечалось существование новых фаз Ag_2HgI_4 при наложении на образцы давления до 100 кбар.

Результаты исследования КР-спектров позволили определить [26] характеристические частоты переноса ионов Ag^+ в Ag_2HgI_4 , а из анализа ИК-спектров были рассчитаны [27] частотные зависимости проводимости: наличие двух пиков (приблизительно при 30 и 110 cm^{-1}) связано с существованием двух типов позиций (основные тетраэдрические и междоузельные

октаэдрические) для Ag, по которым осуществляется ионный перенос. Особенности перескокового механизма ионного транспорта в Ag_2HgI_4 обсуждаются в [10, 11, 28].

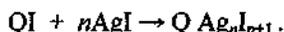
Фазовые переходы при нормальном и повышенных давлениях (до 0,7 Па) в системе $\text{Ag}_2\text{HgI}_4 - \text{Cu}_2\text{HgI}_4$ были изучены в [29]. Электропроводность ряда составов в тройных системах $\text{AgI} - \text{HgI}_2 - \text{CdI}_2$, $\text{AgI} - \text{HgI}_2 - \text{MI}$ ($M = \text{Cu, K, Na}$) исследована в [30, 31].

1.3.2. Система $\text{AgI} - \text{TI}$. В системе $\text{AgI} - \text{TI}$ обнаружены [32, 33] два соединения — AgTI_2 и AgTI_3 , стабильных при комнатной температуре. Возможно, существует еще несколько фаз, стабильных при повышенных температурах [34]. Электропроводность AgTI_2 и AgTI_3 невысока и составляет $7,59 \cdot 10^{-8}$ и $1,74 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при комнатной температуре) соответственно [35, 36]. Также сообщалось об одномерном ионном проводнике $\text{Ag}_2\text{TI}_6\text{I}_{10}$ [37].

1.3.3. Системы $\text{AgI} - \text{QI}$. В системе $\text{AgI} - \text{NH}_4\text{I}$ существует высокопроводящее соединение $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$. Ионы аммония, в которых водород замещается различными органическими радикалами, также могут быть применены для синтеза новых проводящих материалов на основе иодистого серебра. В дальнейшем число используемых сложных органических анионов было существенно расширено.

Соединения с частичным замещением серебра

Двойные соли иодида серебра — аммония готовились с помощью реакции соединения



Реактанты подвергались твердофазному синтезу в атмосфере аргона при температурах 398–438 К.

Тетраалкиламмониевые электролиты

Оуэнсом [38] были определены значения электропроводности бинарных систем $\text{Me}_n\text{NI} - \text{AgI}$, $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{NI} - \text{AgI}$ и $\text{Et}_4\text{NI} - \text{AgI}$ (где $\text{Me} = (\text{CH}_3)$ -метил, $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$ -этил) (рис. IV.1.3.6). Максимум проводимости ($0,01 - 0,06 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 295 К) достигается при содер-

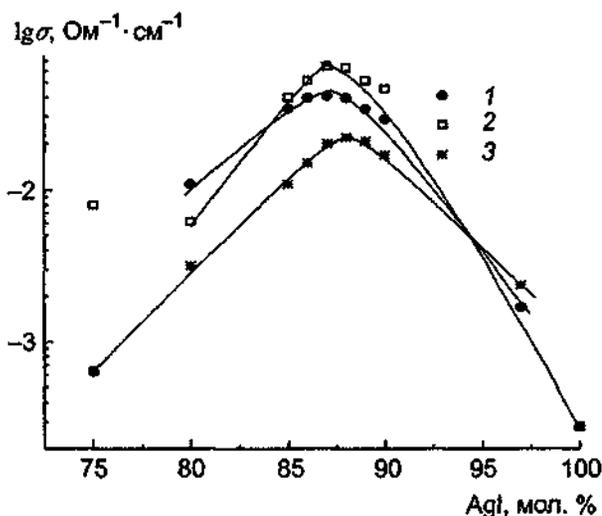


Рис. IV.1.3.6. Проводимость систем $\text{AgI} - \text{QI}$ при $T = 22^\circ\text{C}$.
 1 — $\text{Q} = \text{Me}_4\text{NI}$; 2 — $\text{Q} = \text{Me}_2\text{Et}_2\text{NI}$;
 3 — $\text{Q} = \text{Et}_4\text{NI}$ (по данным [38]).

жания около 87 мол.% AgI, что соответствует эмпирической формуле QAg_6I_7 . Рентгеноструктурные исследования синтезированных материалов, выполненные Геллером и Линдом [39], позволили определить состав стехиометрического соединения в системе $Me_4NI-AgI$, отвечающий формуле $[(CH_3)_4N]_2Ag_{13}I_{15}$ (соответствует 86,66 мол.% AgI). Эти кристаллы имеют гексагональную структуру (пр. гр. R32, элементарная ячейка содержит 3 формульных единицы), в которой Ag^+ -катионы распределены по 8 кристаллографически неэквивалентным наборам позиций: 6 наборов 18f, один 6c и один 9d. Таким образом, для 39 катионов серебра существует 123 доступных позиций, т.е. наличие структурная разупорядоченность подрешетки серебра. Именно этот факт и обуславливает высокую ионную проводимость соединения.

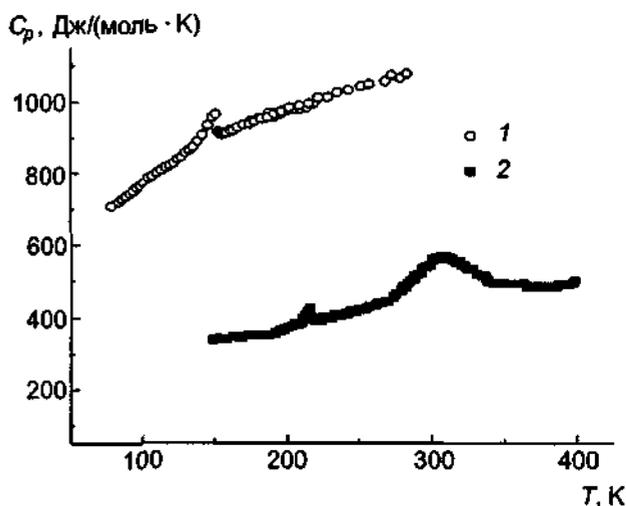


Рис. IV.1.3.7. Теплоемкость $(Me_4N)_2Ag_{13}I_{15}(1)$ [45] и $RgAg_5I_6(2)$ [48].

Ионная проводимость и термоЭДС $(Me_4N)_2Ag_{13}I_{15}$ и $(Et_4N)_2Ag_{13}I_{15}$, изученные Шахи с соавторами [40, 41], подтверждают выводы о высокой степени разупорядочения катионной подрешетки, поскольку энергии активации проводимости (0,197 и 0,261 эВ для Me- и Et-электролитов) согласуются с соответствующими величинами теплот переноса (0,115 и 0,15 эВ). Допирование $[(CH_3)_4N]_2Ag_{13}I_{15}$ небольшими количествами NH_4I приводит [42] к возрастанию проводимости до $6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 298 К. Влияние замещения $Ag \rightarrow Cu$ было изучено [43] для систем $AgI(1-x) \rightarrow xCuI \rightarrow QI$ ($Q = NH_4, (CH_3)_4N, C_5H_5NCH_3$).

Электронная проводимость исследованных ТЭЛ намного ниже ионной и составляет $\sigma_e < 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре [38, 44].

Теплоемкость $(Me_4N)_2Ag_{13}I_{15}$ была изучена в диапазоне 80–300 К [45]. На кривой $C_p(T)$ (рис. IV.1.3.7) ясно видно существование фазового перехода при $T = 150 \text{ К}$, который связан с разупорядочением катионов серебра.

Твердые электролиты с насыщенными и ненасыщенными азациклическими аминами

Для синтеза новых проводящих электролитов использовалось замещение иодидов аммония группами пирролидина (pyrrolidinium), пиперидина (piperidinium), квинуклидина (quinuclidinium), пиридина (pyridinium) и квинолина (quinolinium) [46]. Наибольшие значения проводимости наблюдались для иодистого 1,1-диметилпирролидина ($C_7H_{16}NI \cdot 8AgI$): $\sigma = 0,063 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 298 К и для иодистого пиридина ($C_5H_6NI \cdot 8AgI$): $\sigma = 0,04 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

при 295 К ($0,077 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ по данным [47]). Образование проводящих соединений происходит, если замещенная аммонийная соль имеет молекулярную массу ниже 290 г/моль [46]. Наиболее подробно были изучены свойства двух соединений иодистого пиридина — PyrAg_5I_6 и $\text{Pyr}_5\text{Ag}_{18}\text{I}_{23}$ (где $\text{Pyr} = [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$ -ион пиридина).

PyrAg_5I_6 . Температурная зависимость ионной проводимости поликристаллического материала PyrAg_5I_6 [47], показанная на рис. IV.1.3.8, указывает на существование фазового перехода при 323 К, который сопровождается изменением энергии активации проводимости.

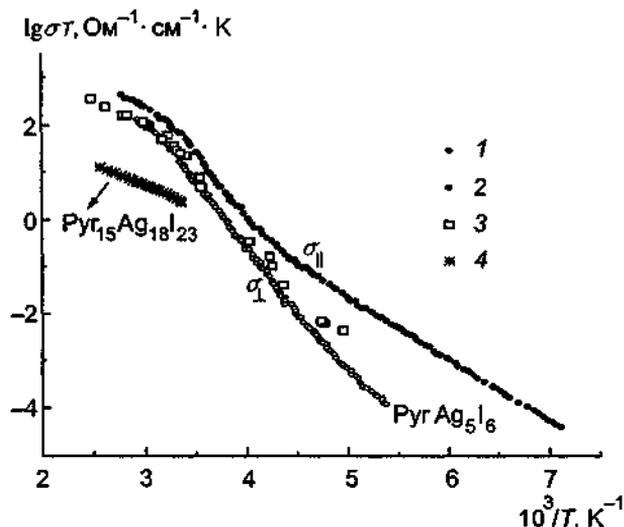


Рис IV 1 3 8 Температурные зависимости проводимости ТЭЛ в системе PyrI—AgI

PyrAg_5I_6 1, 2 — монокристаллы, по данным [48], 3 — поликристаллы, по данным [47], $\text{Pyr}_{15}\text{Ag}_{18}\text{I}_{23}$ 4 — по данным [51] Для монокристаллов Pyr_5AgI_6 σ измерена параллельно (σ_{\parallel}) (1) и перпендикулярно (σ_{\perp}) (2) гексагональной оси c

Для исследования физических свойств кристаллы были выращены [48] из раствора AgI и PyrI в 57%-ной иодистоводородной кислоте (см. подробное описание в гл. II).

Кристаллическая структура PyrAg_5I_6 , определенная Геллером [47, 49], имеет гексагональную симметрию (пр. гр. $R\bar{6}/mcs$, две формульных единицы в элементарной ячейке) и в иодных полиэдрах (существует два набора тетраэдров ($6f$ и $24m$) и один — октаэдров ($4c$) в элементарной ячейке) размещаются ионы серебра. Октаэдры образуют цепочку (канал) вдоль направления $[001]$, причем они имеют общие плоскости также с m -тетраэдрами. В свою очередь, f -тетраэдры имеют общие плоскости только с m -тетраэдрами, т.е. m -тетраэдры являются связующими точками в объединении полиэдров. При низких температурах (243К) позиции $4c$ и $6f$ заселены полностью катионами серебра, оставляя $24m$ -позиции пустыми. При повышении температуры происходит перераспределение катионов серебра по разным типам позиций, как показано на рис. IV.1.3.9. Наиболее резкое изменение заселенности позиций происходит при 323 К, что и проявляется на кривых $\sigma(T)$.

Измерения проводимости монокристаллов (см. рис. IV.1.3.8) были проведены параллельно и перпендикулярно гексагональной оси c . $\sigma(\parallel c) = 0,17$ и $\sigma(\perp c) = 0,04 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 295 К [48]. Такое достаточно большое различие σ , так же как и разница в значениях энергии активации проводимости ($E(\sigma\parallel c) = 0,26 \text{ эВ}$, $E(\sigma\perp c) = 0,42 \text{ эВ}$) может свидетельствовать, что при пониженных температурах (менее 323 К) движение Ag^+ -катионов происходит в основном по c -позициям (т.е. вдоль направления $[001]$), без участия m -позиций. При повышении температуры $\sigma(\parallel c)$ и $\sigma(\perp c)$ быстро растут, в то время как анизотропия $\sigma(\parallel c)/\sigma(\perp c)$ уменьшается до 2.

Заселенность позиций

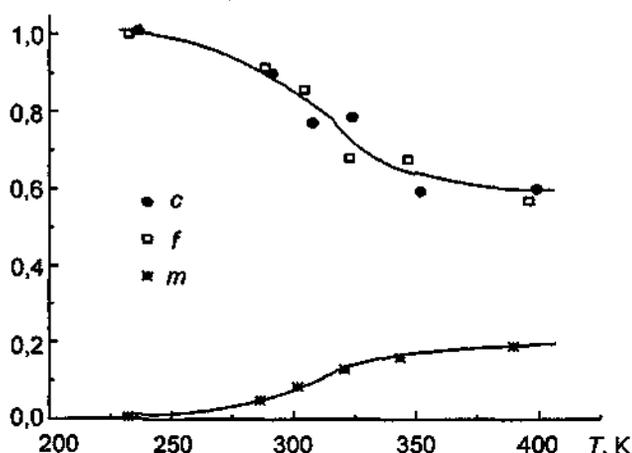


Рис. IV.1.3.9. Температурная зависимость заселенности с-, f- и m-позиций в $RbAg_3I_6$ (по данным [47]).

Термоэлектрические свойства были изучены Колеманом [50], который отметил наличие аномалий термоЭДС в окрестностях фазовых переходов.

Измерения эффекта Холла [51] подтверждают, что проводимость $RbAg_3I_6$ связана с ионами серебра, подвижность которых достаточно высока: $\mu_{H^{Ag^+}} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Такой результат может свидетельствовать (в рамках простейшего перескоккового механизма), что лишь 5% катионов серебра участвуют в процессах переноса. Теплоемкость $RbAg_3I_6$ была изучена в широком температурном диапазоне — от 77 до 400 К [48, 52] (см. рис. IV.1.3.7). Переход 2-го рода происходит при 310 К, и он имеет черты перехода порядок—беспорядок. Модель, учитывающая разупорядочение взаимодействующих Ag^+ -ионов по доступным позициям трех типов, хорошо описывает наблюдаемую аномалию $C_p(T)$. Два дополнительных низкотемпературных перехода (при 230 и 180 К) связаны, вероятно, с упорядочением ионов пиридина. Переход при 230 К из гексагональной β - в моноклинную γ -фазу, структура которой сходна со структурой β -фазы, является переходом 2-го рода, а переход при 180 К из γ - в δ -фазу (также моноклинную) — 1-го рода [52]. Хотя точные положения атомов в низкотемпературных фазах не были определены, рентгеновские данные указывают [52], что смещения ионов Ag^+ и Γ из высокотемпературных позиций очень незначительны.

Динамика мобильной подрешетки ионов серебра в $RbAg_3I_6$ была исследована Бруешем с соавторами [53] методами ИК-спектроскопии и некогерентного рассеяния нейтронов. ИК-спектры показывают существование низколежащих оптических мод с $\hbar\omega = 2-3$ мэВ, которые ответственны за перескоки Ag^+ из 4с-позиций в вакантные 4с-позиции вдоль каналов проводимости.

$Rb_3Ag_{18}I_{23}$ Пентапиридин-иодид серебра имеет гексагональную структуру (пр.гр. $R\bar{6}2m$) [54, 55]. 18 ионов серебра в элементарной ячейке распределены по 55 тетраэдрическим позициям в семи кристаллографически неэквивалентных наборах. Катионы Ag^+ могут двигаться лишь в плоскостях между большими эффективными $[(C_5H_5NH_3)I]^{2+}$ ионами, которые блокируют движение серебра вдоль оси с. Таким образом, в $Rb_3Ag_{18}I_{23}$ электропроводность должна иметь двумерный характер, что и было подтверждено прямыми измерениями [48]. При комнатной температуре $\sigma(Lc) = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а величина $\sigma(\parallel c)$ на три-четыре порядка меньше. Энергия активации $E_{ст} = 0,21$ эВ в диапазоне 160–300 К при измерениях в

направлении, перпендикулярном гексагональной оси. Для поликристаллического образца $\sigma = 0,008 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре, т.е. на порядок меньше, чем в PyrAg_3I_6 (см. рис. IV.1.3.8).

Иодиды полиаминов серебра

На рис. IV.1.3.10 показаны концентрационные зависимости электропроводности ряда изученных систем [56–60]. Наибольшие значения проводимости (при комнатной температуре) составляют: $\sigma = 0,109 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ в системе N,N,N,N',N',N' -гексаметил-1,2-этилендиамин диоид (HMED) — AgI , $\sigma = 0,03 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ в системах N,N,N,N',N',N' -гексаметил-1,2-пропилендиамин диоид (HMPD)— AgI и N,N,N,N',N',N' -гексаметил-1,3-пропилен диамин

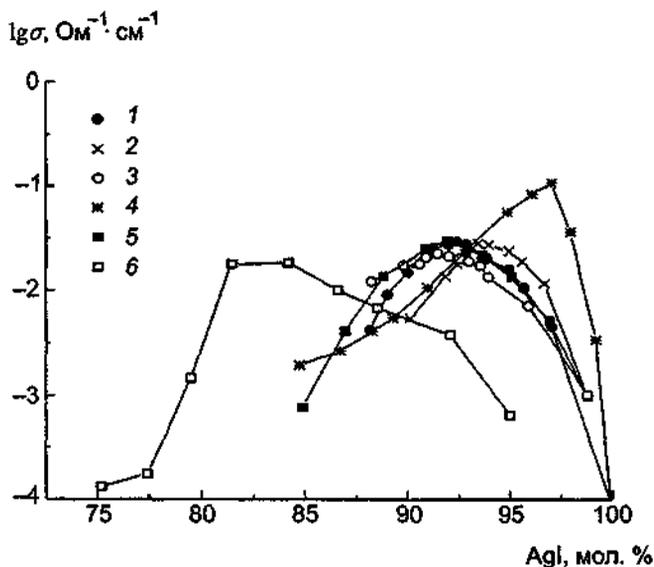


Рис IV 1 3 10 Проводимость систем $\text{AgI}-\text{QI}$ при 25°C
 1 — $\text{Q} = \text{NPDI}$ [59], 2 — $\text{Q} = \text{NBUD}$ [59], 3 — $\text{Q} = \text{TRJM}$ [59], 4 — $\text{Q} = \text{HMED}$ [58], 5 — $\text{Q} = \text{HMPD}$ [57], 6 — $\text{Q} = [\text{NMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{I}]_3$ [60] Расшифровка обозначений Q дана в тексте

диоид (NPDI)— AgI , $\sigma = 0,23 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ в системе N,N,N,N',N',N' -гексаметил-1,4-бутилендиамин диоид (NBUD)— AgI , $\sigma = 0,029 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ в системе $\text{N,N,N,N',N',N',N''}$ -гептаметил- N' -гидродиэтилентриамин триоид (TRIM)— AgI . В структуре всех изученных соединений иодные полиэдры (как правило, тетраэдры), соприкасаясь общими гранями, образуют каналы, в которых располагаются катионы серебра. Число позиций в каналах превышает число катионов серебра, т.е. подрешетка катионов серебра разупорядочена [61, 62].

Соединения AgI с иодидами сульфония и селения. В системах $\text{RSI}-\text{AgI}$ (где R — органический радикал) Такахаси с сотр. [63] и Линфорд с сотр. [64, 65] нашли составы с высокой ионной проводимостью. Для систем $\text{AgI}-(\text{CH}_3)_3\text{SI}$, $\text{AgI}-(\text{CH}_2)_4\text{SCH}_3\text{I}$, $\text{AgI}-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{SCH}_3\text{I}$, $\text{AgI}-(\text{CH}_2)_5\text{SCH}_3\text{I}$ величины σ достигают $3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре (рис. IV.1.3.11). Материалы с высокой ионной проводимостью были синтезированы в системах бис-сульфоний диоид-иодид серебра и триметил селениум иодид-иодид серебра [65, 66] (рис. IV.1.3.11). Общая формула ТЭЛ может быть записана в виде $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+(\text{CH}_2)_n\text{S}^+(\text{CH}_3)_2\text{I}^- - x\text{AgI}$ (где $n = 3,4,5$), $(\text{CH}_2)_m\text{S}^+(\text{CH}_2)_n\text{S}^+(\text{CH}_2)_m\text{I}^- - x\text{AgI}$ (где $m = 4,5$ и $n = 2,3$) и $(\text{CH}_3)_3\text{SeI}^- - x\text{AgI}$. Наибольшие значения σ имеют составы $\text{Ag}_{13}(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{I}_{15}$ ($\sigma = 0,01 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 295 K) и $0,15(\text{CH}_3)_3\text{SeI}^- - 0,85\text{AgI}$ ($\sigma = 0,004 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 295 K).

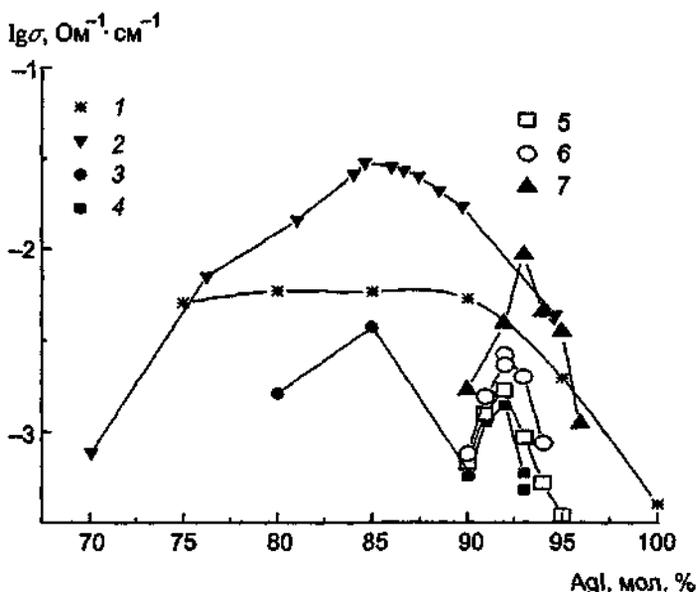


Рис IV 1 3 II Проводимость систем AgI—QI
 1 — Q = C₇H₇ [67], 2 — Q = (CH₃)₃S [66], 3 — Q = (CH₃)₃Se [66], 4 —
 Q = 2(CH₃)₂S(CH₂)₃S(CH₃)₂ [65], 5 — Q = 2(CH₃)₂S(CH₂)₄S(CH₃)₂ [65], 6 —
 Q = 2(CH₂)₄S(CH₂)₂S(CH₂)₄ [65], 7 — Q = 2(CH₃)₂S(CH₂)₃S(CH₃)₂ [65]

Соединения AgI с иодидами тропилия. Исследования системы C₇H₇I—AgI [67] показывают, что максимум проводимости ($\sigma = 0,006 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 295 K) в системе наблюдается при содержании 80–85 мол.% AgI. ЭДС электрохимической ячейки Ag/C₇H₇·4AgI/C, (CH₃)₄Ni₉ составляет 0,63 эВ, что указывает на преимущественно ионный характер проводимости.

Наконец, укажем еще на несколько ионных проводников, имеющих в составе органические молекулы. Кристаллическая структура и электропроводность одномерного ионного проводника N,N-диметилморфолиний иодида серебра [(CH₃)₂N(CH₂)₂—(CH₂)₂O]Ag₄I₅ была изучена в [68]. 8 катионов серебра статистически распределены по 23 возможным позициям. Каналы в структуре расположены вдоль оси *a* (пр.гр. P2₁2₁2₁) ячейки и $\sigma = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 298 K.

Структура и проводимость кристаллов (C₄N₂H₁₂)Ag₁₀I₁₂·4C₃H₇NO были рассмотрены в [69, 70].

1.3.4. Системы KCN—AgI и RbCN—AgI. Меллорс и Лузос [71, 72] изучили фазовые диаграммы систем иодистое серебро — цианиды калия и рубидия, стабильность и электропроводность некоторых составов. Наибольшая ионная проводимость наблюдается для составов KCN·4AgI и RbCN·4AgI и составляет 0,14 и 0,18 Ом⁻¹·см⁻¹ (при 298 K) соответственно.

1.3.5. Система SnI₂—AgI. В системе SnI₂—AgI обнаружено соединение Ag₄SnI₆, отвечающее составу SnI₂:AgI = 1:4 [73, 74]. Для составов с содержанием 70 и 78 мол.% AgI проводимость составляет 0,219 и 0,363 Ом⁻¹·см⁻¹ (при 450 K) соответственно.

1.3.6. Система CdI_2-AgI . Система CdI_2-AgI была изучена в [75-77]. Соединение Ag_2CdI_4 имеет фазовый переход при 353 К, в результате которого проводимость достигает $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Анализ частотной зависимости $\sigma(\omega)$, полученной на основе ИК- и КР-спектров, указывает, что пик при 78 см^{-1} соответствует частоте колебаний ионов серебра около основного положения в решетке.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ketelaar J A A // Z Phys Chem 1934 Bd 26, N 1/2 S 327
- 2 Ketelaar J A A // Z Kristallogr 1934 Bd 87, N 6 S 436
- 3 Leute V, Rusche H // Phys Chem Solids 1981 Vol 42, N 4 P 303
- 4 Mellander B-E, Freisel M // Phys Rev B 1987 Vol 35, N 15 P 7902
- 5 Чеботин В Н, Васильковская Е А // Изв АН СССР Неорг материалы 1982 Т 18, № 3 С 505
- 6 Beg M A, Ansari S M // J Solid State Chem 1976 Vol 18 P 57
- 7 Beg M A, Ansari S M // J Solid State Chem 1976 Vol 20 P 103
- 8 Browall K W, Kasper J S, Wiedemeier H // J Solid State Chem 1974 Vol 10, N 1 P 20
- 9 Browall K W, Kasper J S // J Solid State Chem 1975 Vol 15, N 1 P 54
- 10 Кеженис А П, Орлюкас А С, Печенолайте А К и др // Физ тв тела 1983 Т 25, № 6 С 1850
- 11 Wong T, Brodwin M, McOmber J J, Shriver D F // Solid State Commun 1980 Vol 35 P 591
- 12 Hoshino S // J Phys Soc Japan 1975 Vol 10, N 3 P 197
- 13 Hibma T, Beyeler H U, Zeller H R // J Phys C Solid State Phys 1976 Vol 9 P 1691
- 14 Kasper J S, Browall K W // J Solid State Chem 1975 Vol 13 P 49
- 15 Magistris A, Pezzati E, Sinistri C // Z Naturforsch 1972 Bd 27 S 1379
- 16 Lumsden M, Steinitz M, McAlduff E J // J Appl Phys 1995 Vol 77, N 11 P 6039
- 17 Benguigui L, Weil R J // Phys Rev B 1977 Vol 16, N 6 P 2569
- 18 Садуленис В И, Скрицкий В Л, Кеженис А П и др // Физ тв тела 1987 Т 29, № 8 С 2501
- 19 Shriver D F, Joy III G, Greig D // J Electrochem Soc 1976 Vol 123, N 4 P 588
- 20 McOmber J J, Shriver D F, Raner M A e a // J Phys Chem Solids 1982 Vol 43, N 9 P 903
- 21 Fernandez V, Jaque F, Calleja F M // Solid State Commun 1989 Vol 59, N 12 P 803
- 22 Аконян И Х, Новиков Б В // Физ тв тела 1982 Т 24, № 2 С 591
- 23 Girvin S M, Mahan G D // Solid State Commun 1977 Vol 23, N 9 P 629
- 24 Webb A W // J Phys Chem Solids 1973 Vol 34 P 501
- 25 Kamigaki K, Mizuki J, Abe S // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4 P 57
- 26 McOmber J J, Shriver D F, Rather M A // J Phys Chem Solids 1982 Vol 43, N 9 P 895
- 27 Sudharsanan R, Clayman B P // Phys Stat Sol (b) 1985 Vol 128, N 1 P 329
- 28 Wong T, Brodwin M, Shriver D F, McOmber J J // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4 P 53
- 29 Friesel M, Baranowski B, Lunden A // J Phys Chem 1990 Vol 94, N 3 P 1113
- 30 Ravi B G, Ramasamy S, Basharan N // J Mat Sci Lett 1993 Vol 12, N 7 P 464
- 31 Nair S M, Yahya A I, Ahmad A // J Solid State Chem 1996 Vol 122, N 2 P 349
- 32 Schiraldi A, Magistris A, Pezzati E // Z Naturforsch 1974 Bd 29a, N 5 S 782
- 33 Flor G, Massarotti V, Riccardi R // Z Naturforsch 1975 Bd 30a S 304
- 34 Brightwell J W, Miller L S, Munday A, Ray B // Phys Stat Sol (a) 1983 Vol 79, N 1 S 293
- 35 Kuppisami J, Sundaram V, Sundara Ray A // Transactions of the SAEST 1987 Vol 22, N 3 P 95
- 36 Kuppisami J, Sundaram V, Sundara Ray A // Bull Electrochem 1988 Vol 4, N 5 P 461
- 37 Chen L-C, Rabenau A, Weppner W // Appl Phys 1978 Vol 17, N 3 P 233
- 38 Owens B B // J Electrochem Soc 1970 Vol 117, N 12 P 1536
- 39 Geller S, Lind M D // J Chem Phys 1970 Vol 52, N 11 P 5854
- 40 Shahi K, Chandra S // J Phys C Solid State Phys 1975 Vol 8 P 2255
- 41 Shahi K, Sanyal N K, Chandra S // J Phys Chem Solids 1975 Vol 36, N 12 P 1349
- 42 Wang Y-N, Tan F-B, Jia N-C // Solid State Ionics 1987 Vol 22, N 3 P 151
- 43 Takahashi T, Wakabayashi N, Yamamoto O // J Solid State Chem 1977 Vol 21, N 2 P 73
- 44 Smyth V, Tompkins C H, Ross S D // Proc 24th Ann Conf Power Sources 1970 New York, 1970 P 24
- 45 Linford R G, Armitage D A, Hall P G // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 2 P 139
- 46 Owens B B, Christie J H, Tiedeman G T // J Electrochem Soc 1971 Vol 118, N 7 P 1144
- 47 Geller S, Owens B B // J Phys Chem Solids 1972 Vol 33, N 6 P 1241
- 48 Hibma T // Phys Rev B 1977 Vol 15, N 12 P 5797
- 49 Geller S // Science 1972 Vol 176, N 4038 P 1016

- 50 Coleman L B // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 601
 51 Newman D S, Frank C F, Matlack R W e a // Electrochim Acta 1977 Vol 22 P 811
 52 Hibma T, Geller S // J Solid State Chem 1977 Vol 21 P 225
 53 Bruesch P, Buhner W, Derkani R S // J Phys C Solid State Phys 1977 Vol 10, N 20 P L4023
 54 Geller S, Skarstad P M // Phys Rev Lett 1974 Vol 33, N 25 P 1484
 55 Geller S, Skarstad P M, Wilber S A // J Electrochem Soc 1975 Vol 122, N 3 P 332
 56 Berardelli M L, Biondi C, De Ross M e a // J Electrochem Soc 1972 Vol 119, N 1 P 114
 57 Coetzer J, Thackeray M M // Electrochim Acta. 1976 Vol 21, N 1 P 37
 58 Thackeray M M, Coetzer J // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 577
 59 Thackeray M, Coetzer J // Electrochim Acta 1979 Vol 24, N 5 P 495
 60 Benchettiara A, Nouacer A, Rosenberg J // Electrochim Acta. 1986 Vol 31, N 2 P 155
 61 Coetzer J, Kruger G J, Thackeray M M // Acta Cryst 1976 Vol B32, N 4 P 1248
 62 Thackeray M M, Coetzer J // Acta Cryst 1978 Vol B34, N 1 P 71
 63 Takahashi T, Yamamoto O // J Electrochem Soc 1975 Vol 122, N 1 P 83
 64 Linford R G, Pollock J M, Randell C F // Nature 1975 Vol 256, N 5516 P 398
 65 Linford R G, Pollock J M, Randell C F // Power Sources 6 / Ed D H Collins London, 1977 P 511
 66 Linford R G, Pollock J M, Randell C F // Nature 1976 Vol 259, N 5545 P 656
 67 Christie J H, Owens B B, Tiedeman G T // Inorg Chem 1975 Vol 14, N 6 P 1423
 68 Sishen X, Geller S // J Solid State Chem 1987 Vol 68, N 1 P 73
 69 Geller S, Chan L Y Y, Ruse G F // Mat Res Bull 1978 Vol 13, N 4 P 339
 70 Coetzer J // Acta Cryst 1975 Vol B31 P 622
 71 Mellors G W, Louzos D V // J Electrochem Soc 1971 Vol 118, N 6 P 846
 72 Mellors G W, Louzos D V // Ibid P 850
 73 Wojakowska A, Kundys V // Phys Stat Sol (a) 1987 Vol 101, N 2 P K153
 74 Brighwell J W, Buckley C N, Ray B // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 1 P 61
 75 Shriver D F, Rainer M A, Ammlung R L e a // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 515
 76 Ammlung R L, Scaringe R P, Ibers J A, Shriver D F // Solid State Commun 1979 Vol 29 P 401
 77 Sudharsanan R, Srinivasan T K K, Radhakrishna S // Solid State Ionics 1984 Vol 13, N 4 P 277

1.4. Системы AgI—MI (M = Rb, K, NH₄)

1.4.1. Твердый электролит RbAg₄I₅. В системе AgI—RbI Бредли и Грином [1] и независимо Оуенсом и Агью [2] в 1967 г. был синтезирован ТЭЛ RbAg₄I₅, который в течение многих лет оставался соединением с наивысшим значением ионной проводимости $\sigma_i = 0,25 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре (по данным [3] для сверхчистого материала без примесей $\sigma_i \approx 0,33 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Хорошая стабильность, относительная простота синтеза, возможность получения пленок — все эти факторы обусловили широкое использование ТЭЛ RbAg₄I₅, а следовательно, и большое количество работ по изучению различных физико-химических свойств данного соединения, в том числе и чисто фундаментального характера.

Синтез

На рис. IV.1.4.1 показана фазовая диаграмма RbI—AgI, из которой следует существование в системе RbI—AgI двух соединений: Rb₂AgI₃ и RbAg₄I₅. Только последнее соединение имеет высокую ионную проводимость, в то время как Rb₂AgI₃ является диэлектриком. Поликристаллический материал RbAg₄I₅ получают с использованием нескольких основных методик: твердофазный синтез из исходных продуктов AgI:RbI, взятых в стехиометрическом соотношении 4:1 [1,2,4], рекристаллизацией из растворов после растворения AgI и RbI в ацетоне [5] и других полярных органических растворителях [6], а также в жидком аммиаке [7]. При изучении кинетики твердофазных реакций между AgI и RbI [8–11] было найдено, что лимитирующей стадией протекания реакции является диффузия катионов Rb⁺ через реакционную зону.

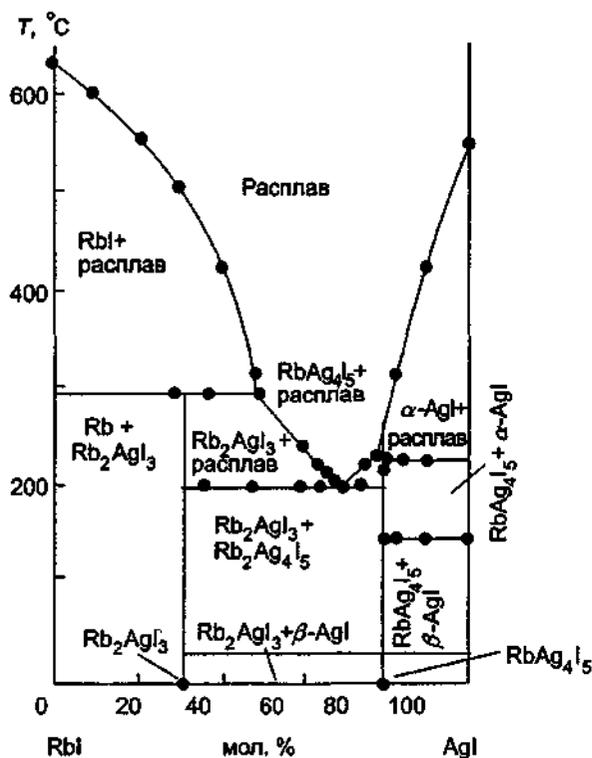


Рис IV 141 Диаграмма состояния квазибинарной системы AgI—RbI

Изучение термодинамических характеристик RbAg_4I_5 методом ЭДС [12] привело к заключению о термодинамической нестабильности электролита при температурах ниже 300 К, поскольку свободная энергия образования RbAg_4I_5 (в ккал/моль) описывается соотношением

$$\Delta G_0 = 2,97 - 0,0099T.$$

Из него следует, что при $T = 300$ К $\Delta G_0 = 0$, что и означает начало разложения электролита. Разложение RbAg_4I_5 происходит по реакции



Однако на практике, если избегать контакта с водой или парами воды, вплоть до самых низких температур соединение RbAg_4I_5 сохраняется без видимых изменений [13, 14]. В работе [15] было изучено влияние различных факторов на кинетику процесса разложения RbAg_4I_5 и показано, что реакция разложения является гетерогенной, т.е. происходит главным образом на границе раздела фаз и включает стадии образования зародышей и их последующий рост. Зародышами новой фазы служат кристаллы иодистого серебра.

Целый ряд работ [16–21] посвящен выращиванию Rb-Ag-иодида в виде монокристаллов. Сложный иодид серебра плавится incongruently, что затрудняет использование для роста кристаллов расплавных методик. Тем не менее небольшие кристаллы (около 1 мм) были получены методом Бриджмена, однако для выращивания крупных монокристаллов применяли метод Чохральского [16]. Кристаллы вытягивали из нестехиометрического расплава (с содержанием 70–76 мол.% AgI) в температурном диапазоне 198–230°C в атмосфере

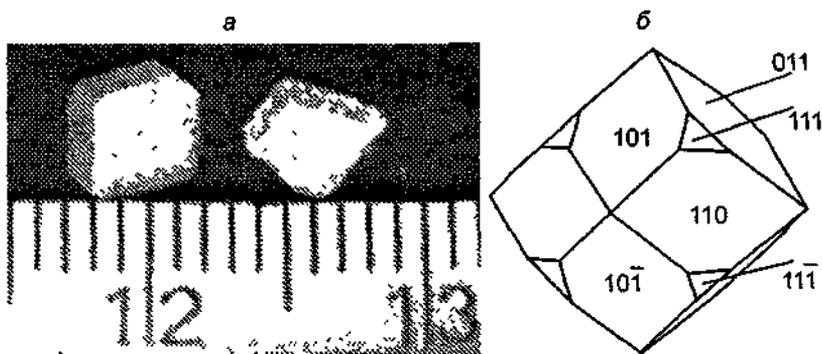


Рис IV 1.4.2 Общий вид (а) и габитус (б) монокристаллов $RbAg_4I_5$, выращенных из растворов AgI и RbI в ацетоне (по данным [19,20])

аргона. Следует отметить очень низкую скорость вытягивания — 0,04 см/ч (на порядок меньше обычно используемых), необходимую для соблюдения условий диффузионно-контролируемого роста. Тщательная очистка исходных материалов и соблюдение оптимальных условий выращивания позволили получить кристаллы обеих энантиоморфных форм высокого качества диаметром 1 см и длиной 6 см.

В работах [17–20] кристаллы $RbAg_4I_5$ были синтезированы методами растворной кристаллизации. Авторы исследований [17, 18] воспользовались результатами изучения растворимости иодистого серебра в HI , поскольку оказалось, что и иодид рубидия также растворим в иодистоводородной кислоте. При правильно подобранных соотношениях компонентов (концентрация катионов Rb лежит в пределах 17,5–18,5% от общей концентрации катионов) и добавлении H_3PO_4 в раствор (для нейтрализации свободного молекулярного иода) удается получить [17] монокристаллы высокого качества размером до 1 см, используя метод понижения температуры с периодичностью 1 град. каждые 12 ч. Кристаллы имели четкий октаэдрический габитус. Авторы [17] отмечают, что кристаллы $RbAg_4I_5$ могут быть выращены только при температурах выше $27^\circ C$.

В [18] для создания воспроизводимых условий роста был разработан кристаллизатор, в котором рост кристаллов в системе $AgI-RbI-HI-H_2O$ происходил в пересыщенном растворе при создании температурного градиента (температура у дна кристаллизатора $45^\circ C$, $\Delta T = 4^\circ C$).

Как уже отмечалось в гл. II, монокристаллы $RbAg_4I_5$ были получены Ивановым-Шницем с соавторами [19, 20] кристаллизацией из раствора в ацетоне AgI и RbI . Вид и габитус их показан на рис. IV.1.4.2. Влияние ионов цезия на кристаллизацию $RbAg_4I_5$ было рассмотрено в [22].

Ионная проводимость

Электропроводность $RbAg_4I_5$ изучалась многими авторами [1, 2, 23–38] как на поли-, так и монокристаллических образцах. В табл. 1 собраны данные по ионной проводимости, полученные разными авторами с использованием различных образцов, типов электродов и методик измерений.

Как следует из табл. 1, значения проводимости варьируются от 0,12 до 0,33 Ом⁻¹·см⁻¹ при комнатной температуре. В [25–27] было показано, что число переноса ионов серебра $t_{Ag^+} = 1 \pm 0,01$, т.е. проводимость имеет в основном электролитический характер. Электронная проводимость составляет 10⁻⁹–10⁻¹¹ Ом⁻¹·см⁻¹ при комнатной температуре.

Таблица 1 Электропроводность ТЭЛ семейства MAg₄I₅

σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	T, K	$\sigma(T)$	Образец	Электроды	Литература
RbAg₄I₅					
0,12	293	$\lg \sigma = 4,05 - 730/T - \lg T$ $\sigma T = 1,1 \cdot 10^4 \exp(-0,15/kT)$	Поликристалл	Ag	[1]
0,21	293		"	Ag + ТЭЛ	[2]
0,24	298		"	Ag + ТЭЛ	[27]
0,26	298		Монокристалл	Ag	[19, 20]
0,24–	298		Поликристалл	Амальг. Ag	[25]
0,25					
0,27	298		Монокристалл	Амальг. Ag	[24]
0,28	298		Поликристалл	Амальг. Ag	[24]
0,288	298	$\sigma = \sigma_0 \exp(-1,59/RT)$	"	4-х зонд., Ag	[26]
0,26	295	$\sigma = \sigma_0 \exp(-1,7/RT)$	"	Ag + ТЭЛ	[23]
0,26	303		"	Сплав Вуда	[30]
0,25	298		Пленки	Ag	[39]
0,25	298		"	Ag	[31]
0,30	298	$\sigma T = 5,18 \cdot 10^3 \exp(-0,104/kT)$	Монокристалл	C	[32]
0,292	298	$\sigma T = 5,4 \cdot 10^3 \exp(-0,106/kT)$	Поликристалл	C	[33]
0,281	296	$\sigma T = 5,64 \cdot 10^3 \exp(-0,108/kT)$	Монокристалл	Ag	[34]
0,328	298	$\sigma T = 5,51 \cdot 10^3 \exp(-0,104/kT)$	Поликристалл	Ag	[34]
0,29	298	$\sigma T = 5,81 \cdot 10^3 \exp(-0,108/kT)$	Монокристалл	Au	[35]
0,325	298	$\sigma T = 6,137 \cdot 10^3 \exp(-0,107/kT)$	Поликристалл	Au	[35]
0,22	295		"	Ag, Pt	[36]
0,24	296		"	Бесконтактн.	[37]
0,28	297	$\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,108/kT)$	Монокристалл	"	[38]
0,2	293	$\sigma T = 7,3 \cdot 10^3 \exp(-0,122/kT)$	"	Ag	[40]
KAg₄I₅					
0,05	293	$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,1/kT)$	Поликристалл	Ag	[131]
0,21	293	$\sigma = 2,8 \cdot \exp(-0,1/kT)$	"	Ag	[2]
0,26	303	$\sigma T = 1,06 \cdot 10^4 \cdot \exp(-0,128/kT)$	"	Сплав Вуда	[30]
0,34	329	$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,15/kT)$	"	Ag	[88]
0,068	293	$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,04/kT)$	"	Ag	[134]
NH₄Ag₄I₅					
0,45	321	$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,095/kT)$	Поликристалл	Ag	[134]
0,21	293	$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,1/kT)$	"	Ag	[2]

Разброс значений ионной проводимости может быть связан с тем, что при синтезе ТЭЛ RbAg₄I₅ в виде поликристаллической соли трудно добиться получения строго однофазного соединения. В результате этого, как видно из рис. IV.1.4.3 [23, 39], небольшое отклонение от стехиометрии приводит к резкому изменению сопротивления образца, поскольку смесь неоднородна.

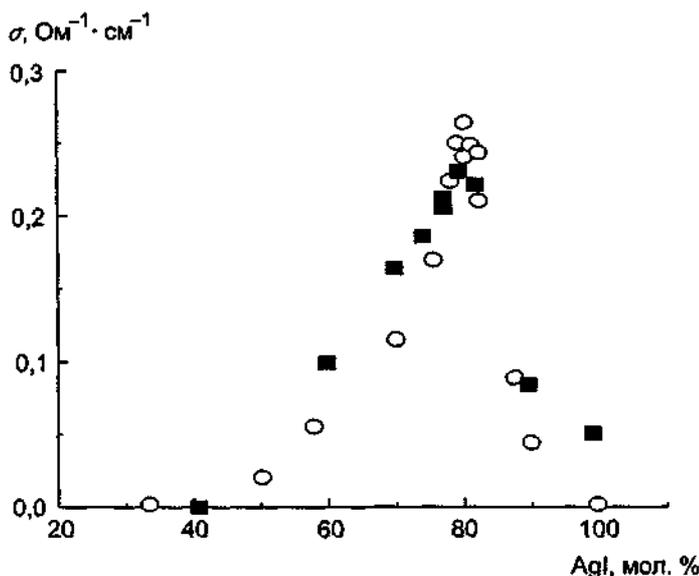


Рис IV.1.4.3 Проводимость системы AgI—RbI при комнатной температуре

○ — по данным [23], ■ — по данным [39], пленки

На величине проводимости могли сказываться и эффекты разложения RbAg_4I_5 , как из-за термодинамической нестабильности электролита при температурах ниже 300 К, так и вследствие прессования образцов, если давление прессования превышало 1200 кг/см² [25] (правда, по данным [30] проводимость остается постоянной до давления 3300 кг/см²).

Однако даже при использовании RbAg_4I_5 стехиометрического состава величины проводимости, определенные разными авторами, могут отличаться из-за недостаточно точного и полного учета сопротивления границы электрод/электролит, которое входит в общее измеряемое сопротивление ячейки (см. гл. III).

Из температурных зависимостей проводимости RbAg_4I_5 , представленных на рис. IV.1.4.4,а, видно существование двух низкотемпературных фазовых переходов, причем они оба сопровождаются скачками проводимости. При $T = 123$ К (фазовый β - γ -переход) значение σ , скачкообразно изменяется на 2,5 порядка (рис. IV.1.4.4,б), причем этот переход характеризуется также заметным температурным гистерезисом (0,3–0,8 град.) [28, 29, 40, 41]. При фазовом α - β -переходе при 210 К скачок проводимости (на 10–12%) наблюдается для монокристаллических образцов, в то время как для поликристаллов происходит “размытие” перехода (рис. IV.1.4.4,в) [28, 40]. При измерении проводимости в динамическом режиме был обнаружен температурный гистерезис σ , достигающий 0,5 град. Зависимости проводимости от температуры подчиняются уравнению Аррениуса—Френкеля и для α - и β -фаз для монокристаллов RbAg_4I_5 записываются в виде [40]

$$\alpha\text{-фаза } (210\text{K} < T < 400\text{K}) \quad \sigma T = 7,3 \cdot 10^5 \exp(-0,122/kT),$$

$$\beta\text{-фаза } (125\text{K} < T < 210\text{K}) \quad \sigma T = 1,75 \cdot 10^5 \exp(-0,18/kT).$$

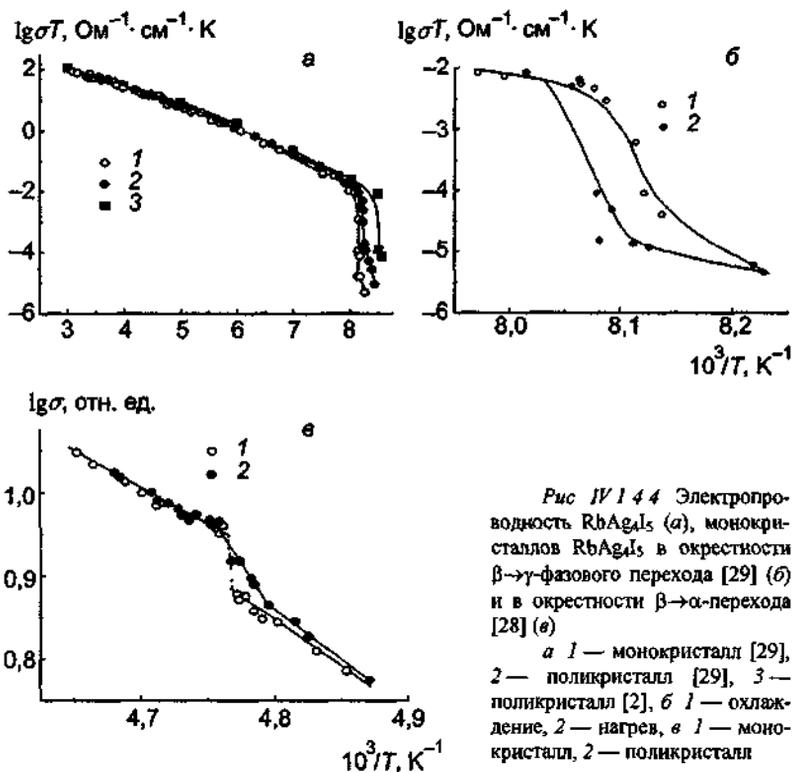


Рис IV 1 4 4 Электропроводность $RbAg_4I_5$ (а), монокристаллов $RbAg_4I_5$ в окрестности $\beta \rightarrow \gamma$ -фазового перехода [29] (б) и в окрестности $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода [28] (в)

а 1 — монокристалл [29], 2 — поликристалл [29], 3 — поликристалл [2], б 1 — охлаждение, 2 — нагрев, в 1 — монокристалл, 2 — поликристалл

Энергии активации проводимости для α -фазы $RbAg_4I_5$, полученные разными авторами, приведены в табл. 2; для β -фазы значения $E_{\sigma T}$ варьируются в пределах 0,17–0,18 эВ [2, 40, 42,43].

В низкотемпературной γ -фазе $RbAg_4I_5$ детальные измерения проводимости были осуществлены Пинковски с соавторами [44]. Полученные результаты указывают (рис. IV.1.4.5),

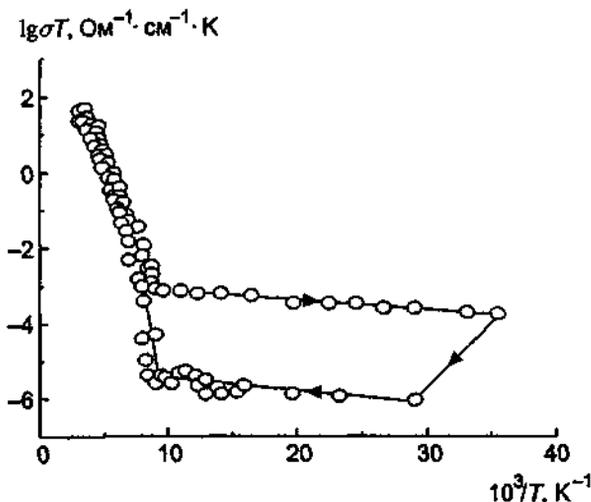


Рис IV 1 4 5 Температурные зависимости проводимости $RbAg_4I_5$ в γ -фазе (по данным [44])

что резкое изменение величины σ (на 2–3 порядка) происходит в области 122–109 К, а при $T < 109$ К проводимость почти не зависит от температуры. Авторы [44] считают, что при $T = 109$ К происходит переход типа стеклования и перенос заряженных частиц осуществляется за счет туннельного безбарьерного двухуровневого механизма.

Таблица 2. Кристаллографические параметры в α - MAg_4I_5

Соединение	a , Å	Литература	a , Å	Литература
RbAg_4I_5	11,24	[2]	11,243	[125]
KAg_4I_5	11,13	[2]	11,143	[125]
$\text{K}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{Ag}_4\text{I}_5$	11,19	[2]	11,193	[125]
$\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$	11,19	[2]		

Влияние давления (до 6 кбар) на проводимость моно- и поликристаллических образцов RbAg_4I_5 было изучено Алленом и Лазарусом [45]. Активационные объемы для движения катионов серебра составляли $-0,4 \pm 0,2$ и $-0,2 \pm 0,1$ см³/моль в α - и β -фазах соответственно. Проводимость сначала экспоненциально возрастает при увеличении давления, а затем более резко уменьшается.

Особенности поведения электропроводности в окрестностях фазовых переходов были исследованы в работах Варгаса с соавторами [42, 43] и Кукоза и Деспотули [46–48].

Кристаллическая структура

Высокая ионная проводимость RbAg_4I_5 при комнатной температуре связана, как и в случае AgI , с разупорядоченной кристаллической структурой соединения [49, 50]. Пентаиодид серебра-рубидия может существовать в трех фазах¹⁾: γ -фаза при температурах ниже 122 К, β -фаза между 122 и 210 К и α -фаза — выше 210 К. Различные кристаллические модификации RbAg_4I_5 были подробно изучены Геллером [50, 53, 54]. Во всех фазах основной мотив структуры сохраняется, поэтому основное внимание будет уделено высокотемпературной α -фазе. В ней ТЭЛ имеет кубическую симметрию и характеризуется пространственной группой $P4_332$ (или энантиоморфной $P4_132$). В элементарной ячейке (постоянная решетки $a = 11,24$ Å, табл. 2) содержится 4 формульных единицы. 20 ионов иода располагаются в элементарной ячейке подобно атомам Mn в β -Mn [55]. Ионы I образуют 56 тетраэдров, в которых расположены ионы Ag^+ , а в 4 искаженных октаэдрах находятся Rb^+ . 16 катионов серебра занимают 3 набора из 56 позиций — один 8с и два 24е, т.е. позиции заселены не полностью (табл. 3). Тетраэдры I типа ($\text{Ag}(c)$) имеют одну общую плоскость с октаэдром, содержащим Rb^+ , и три плоскости — общие с тетраэдрами II и III типов. Тетраэдры II типа не имеют общих плоскостей с октаэдрами: все четыре плоскости общие с тетраэдрами II и III типов. Тетраэдры III типа имеют две общие плоскости с октаэдрами и две — с тетраэдрами. Тетраэдры II и III типов, содержащие Ag^+ в позициях 24е, образуют непрерывные каналы проводимости [56], направленные вдоль осей 4₁, как показано на рис. IV.1.4.6, а, б. Связь таких каналов между собой за счет общих тетраэдров (как I, так и II типа) приводит к созданию трехмерной “проводящей сетки”. Возможные варианты путей движения катионов серебра обсуждались в [57]. Следует отметить, что если ион серебра находится в одной из позиций I типа, то соседние с ним позиции II (III) типа должны быть свободны, так как рас-

¹⁾ Возможно, существует еще целый ряд [51, 52] фазовых переходов в низкотемпературной γ -фазе, о которой речь будет идти в т. II.

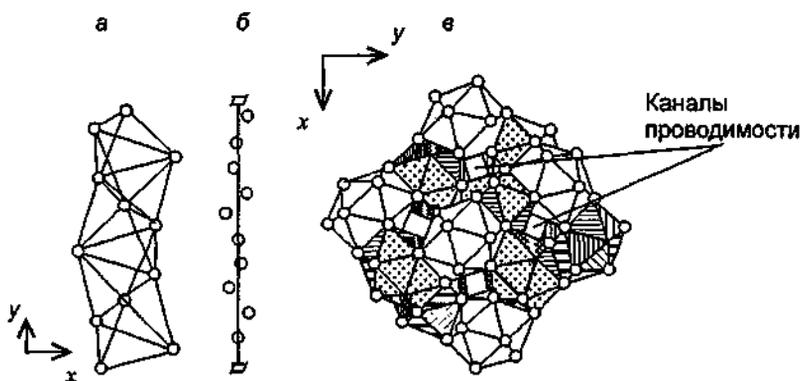


Рис. IV.1.4.6. Соединение тетраэдров AgI_4 (а), распределение катионов Ag по каналу вдоль оси 4_1 (б) и каркас из икосаэдров RbI_{12} с образованием каналов проводимости (в) (по данным [56]).

стояние $\text{Ag(I)}\text{---Ag(II)}$ составляет $1,76 \text{ \AA}$, а ионный радиус серебра $r_{\text{Ag}^+} = 0,7 \text{ \AA}$. Аналогичная ситуация прослеживается и для ионов Ag(II) . Заселенность различных позиций не соответствует среднему значению, равному $16/56 = 0,286$. Поскольку расстояние между соседними позициями для Ag(I) невелико, то кулоновское отталкивание между Ag^+ делает невозможным заселение ближайшей позиции. Однако, как видно из табл. 3, кулоновское отталкивание не может быть единственной причиной для экспериментально определенных величин заселенности различных типов мест, так как тогда концентрация ионов уменьшалась бы в последовательности $\text{III} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{II}$, поскольку в таком ряду возрастает число ближайших соседних положений. Таким образом, энергия иона серебра зависит от всего окружения, т.е. обусловлена геометрией позиции.

Таблица 3. Распределения катионов серебра в α - и β -фазах RbAg_4I_5 (по данным [53])

α -фаза (300 К)			β -фаза (130 К)			
Позиция	Кратность	Заселенность		Позиция	Кратность	Заселенность
Ag(I)	8c	0,9	⇒	Ag(I,1)	(6)	1,3
				Ag(I,2)	(2)	0,0
Ag(II)	24e	9,5	⇒	Ag(II,1)	(6)	3,0
				Ag(II,2)	(6)	0,0
				Ag(II,3)	(6)	2,7
				Ag(II,4)	(6)	4,8
Ag(III)	24e	5,6	⇒	Ag(III,1)	(6)	0,0
				Ag(III,2)	(6)	1,2
				Ag(III,3)	(6)	3,0
				Ag(III,4)	(6)	0,0

Голубевым [56] была показана возможность описания структуры $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ на основе икосаэдрического мотива. Искаженные икосаэдры RbI_{12} , сопрягаясь общими гранями, формируют каркас (рис. IV.1.4.6, в). Икосаэдры нанизаны на оси 3 и размещены вдоль оси 4₁

таким образом, что в промежутках между ними образуется мотив из совмещенных по граням тетраэдров.

Структура β - RbAg_4I_3 ромбоэдрическая, пространственная группа $R32$ с $a = 11,17 \text{ \AA}$ и $\alpha = 90,1^\circ$ [53]. Элементарная ячейка испытывает небольшое искажение вдоль главной диагонали куба [111] без изменения объема. Смещения ионов Γ и Rb^+ по отношению к положениям в α -фазе малы: наибольшее смещение Γ составляет $0,1 \text{ \AA}$. Равновесные положения для катионов серебра также мало смещаются — наибольшее смещение доходит до $0,3 \text{ \AA}$. Основная разница между α - и β -фазами — в перераспределении ионов Ag^+ по различным типам мест (см. табл. 2). Три кристаллографически неэквивалентных набора позиций для ионов Ag^+ в кубической фазе преобразуются в десять различных наборов позиций в ромбоэдрической фазе. Однако распределение Ag^+ по аналогичным типам мест не сильно изменяется при $\alpha \leftrightarrow \beta$ -переходе: в α -фазе число катионов в положениях I, II и III составляло 0,9; 9,5 и 5,6; в β -фазе — 1,3; 10,5 и 4,2 соответственно (табл. 3). Структура γ -фазы точно не определена; предположительно [53], γ - RbAg_4I_3 имеет тригональную симметрию, пространственная группа $P32_1$ с постоянными элементарной ячейки $a = 15,776 \text{ \AA}$ и $c = 19,320 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка в три раза больше ячейки β -фазы и содержит 12 формульных единиц. Предполагается, что в γ -фазе 30 катионов серебра заполняют искаженные позиции II типа. В [58] было подтверждено (с помощью данных, полученных методом EXAFS), что во всех трех фазах равновесные положения ионов серебра находятся вблизи центров тетраэдров, т.е. нет кардинальных изменений структуры при фазовых переходах.

Прецизионные рентгеновские [58] и нейтроновские [59, 60] исследования указывают на сильную корреляцию смещений не только катионов серебра между собой, но и между ближайшими атомами серебра и иода.

Т е р м о д и н а м и к а

Явление разупорядочения подрешетки серебра отражается не только на изменениях ионной проводимости, но и на целом ряде других физических свойств этого соединения.

Теплоемкость. Теплоемкость RbAg_4I_3 была впервые измерена в 1969 г. Джонсоном с соавторами [61], а затем уточнена в работах [43, 62]. Зависимость C_p от температуры [61] в диапазоне 5–340 К, приведенная на рис. IV.1.4.7, указывает на существование двух фазовых переходов: переход 1-го рода из γ - в β -фазу при $T_{\gamma,\beta} = 122 \text{ К}$ и переход λ -типа из β - в α -фазу при $T_{\beta,\alpha} = 209 \text{ К}$. В [41] показано, что при γ - β -переходе наблюдается температурный гистерезис, равный приблизительно 1,5 град. при измерениях C_p динамическим методом; при β - α -переходе гистерезис зафиксировать не удастся. Интересно отметить, что $C_p(T)$ уменьшается с увеличением температуры после β - α -перехода [61, 63, 64] (т.е. $dC_p/dT < 0$ при 210–310 К), что выявляется также при β - α -переходе в AgI , Ag_2S , CuI . Природа отрицательного температурного градиента для C_p пока неясна, так как обычно $dC_p/dT > 0$ даже при наличии сильного ангармонизма в системе [64]. Отметим, что в работе Тараскина с соавторами [62] не отмечалось аномальное поведение теплоемкости при температурах выше $T_{\beta,\alpha}$, что связано, возможно, с более высоким качеством монокристаллических образцов.

Избыточная теплоемкость ΔC (т.е. превышение экспериментально найденных C_p над вычисленными значениями решеточной теплоемкости) наблюдается при температурах выше 50 К [61]. Как было показано Харкацем [65], избыточная теплоемкость связана с изменением как подрешетки подвижных катионов серебра, так и фононного спектра кристалла (т.е. полиморфным превращением). Различные варианты расчетов избыточной теплоемкости кристаллов RbAg_4I_3 были проведены в [63–66] и будут обсуждаться в г. II.

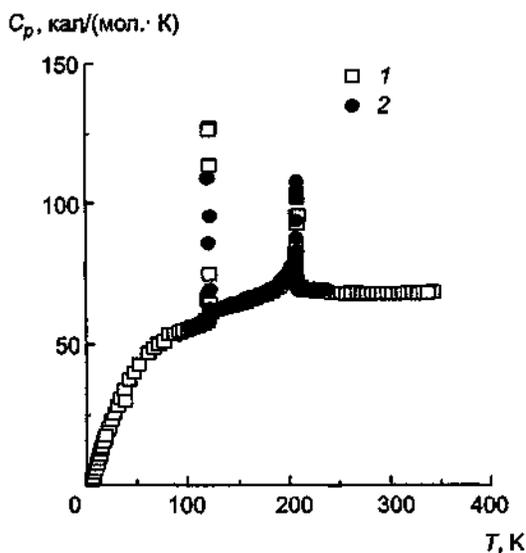


Рис IV 1 4 7 Теплоемкость RbAg_4I_5
1 — по данным [61], 2 — по данным [62]

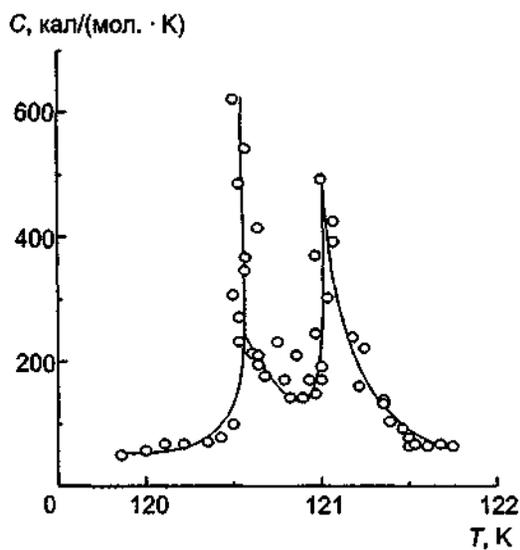


Рис IV 1 4 8 Теплоемкость RbAg_4I_5 в окрестности $\beta \rightarrow \gamma$ -перехода (по данным [62])

Отметим, что по данным [62] γ - β -переход расщепляется на два в узком температурном интервале 0,4 К (рис. IV 1.4.8), что отражает, возможно, факт раздельной перестройки жесткого остова кристалла и лабильной катионной подсистемы серебра. Теплоты фазовых переходов в RbAg_4I_5 приведены в табл. 4, из которой следует, что полученные разными авторами они отличаются, и это связано главным образом с разным выбором базовой линии (решеточной) теплоемкости.

Таблица 4 Параметры фазовых переходов в RbAg_4I_5

$T_{\gamma-\beta}$, К	$T_{\alpha-\beta}$, К	$Q_{\gamma-\beta}$, кал/моль	$Q_{\alpha-\beta}$, кал/моль	Литература
121	208,26	81	135	[62]
121,8	209	190,9	225	[61]

Фазовый переход при $T_{\beta-\alpha} = 209$ К имеет черты перехода λ -типа, причем сначала он считался переходом 2-го рода [1, 63, 67, 68]. Однако такое заключение противоречит теории фазовых переходов Ландау. Трехмерное неприводимое представление F_2 , которое выводит пространственную группу R32 (β - RbAg_4I_5) из группы $P4_132$ (α - RbAg_4I_5), позволяет сформироваться кубическому члену на ее базе [66, 69]. Таким образом, переход должен быть переходом 1-го рода, что впервые было показано Ивановым-Щицем с соавторами прямыми измерениями проводимости [28], которые наблюдали скачок проводимости при этом фазовом переходе (см. рис. IV.1.4.4,в). Исследования ядерного квадрупольного резонанса [70], коэффициентов линейного расширения [71, 72], теплоемкости [73, 74], тепловых эффектов методом ДТА [75], структурных характеристик и прямые наблюдения доменной структуры [76, 77] также указывают, что β - α -переход относится к переходу 1-го рода, близкому ко 2-му. Как видно из рис. IV.1.4.9, при фазовом β - α -переходе происходит скачкообразное изменение частоты ядра ^{85}Rb (рис. IV.1.4.9,а), интенсивности акустической фононной моды при 0,275 мЭВ, определенное из экспериментов по нейтронному рассеянию (рис. IV.1.4.9,б), коэффициента линейного расширения (рис. IV.1.4.9,в), а также тепловых эффектов, фикси-

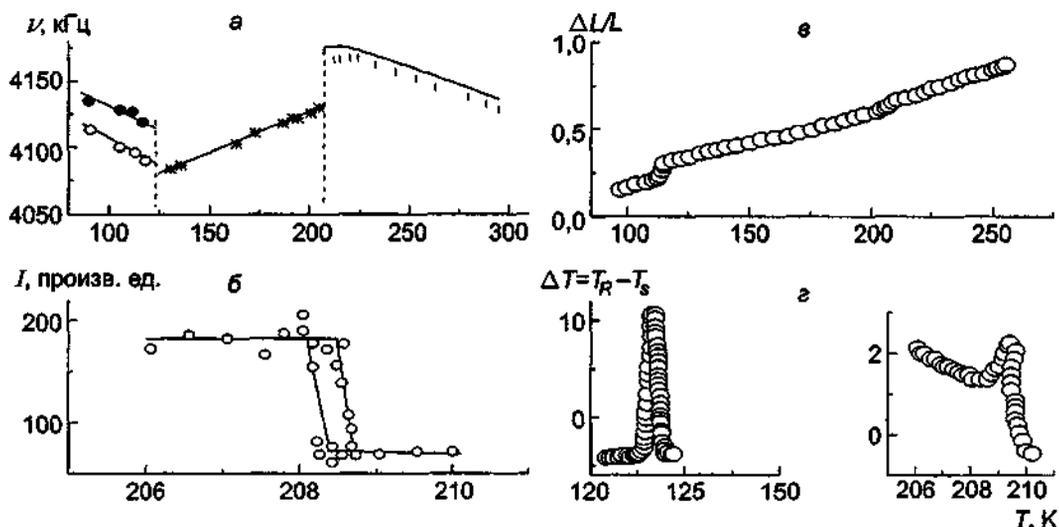


Рис. IV.1.4.9. Аномалии температурного поведения характеристик ЯМР (а [70]), интенсивности фоновый пика (б [78]), относительного удлинения (а [72]) и тепловых характеристик (з [73]) ТЭЛ $RbAg_4I_5$ в окрестности фазовых переходов (см. текст).

руемое на кривых ДТА (рис. IV.1.4.9,з). Кроме того, нейтроноструктурные данные свидетельствуют о существовании гистерезисных эффектов при β - α -переходе, так же как кондуктометрические и тепловые измерения.

Упругие постоянные, поглощение ультразвука

Процессы разупорядочения при фазовых переходах в $RbAg_4I_5$ сказываются на поведении упругих постоянных [79] и на эффекте поглощения ультразвука [80, 81]. Упругие постоянные монокристалла определялись по измерениям скорости ультразвуковых волн [79] и рассеяния нейтронов [78]. В α - и β -фазах заметного изменения скорости ультразвука не наблюдалось. Температурные зависимости упругих постоянных C_{11} и C_{12} и модуля объемного (всестороннего) сжатия K показаны на рис. IV.1.4.10. В кристаллах кубической сингонии упругие свойства описываются тремя независимыми упругими постоянными — C_{11} , C_{12} , C_{44} , а $K = (C_{11} + 2C_{12})/3$. В точке β - α -перехода упругие константы скачком уменьшаются на 1–3%, т.е. низкотемпературная β -фаза немного “мягче”, чем α -фаза. В табл. 5 приведены рассчитанные константы для изотропных поликристаллов $RbAg_4I_5$: модуль Юнга (E), модуль сдвига (G), коэффициент Пуассона (ν), параметр Грюнайзена (γ), температура Дебая (Θ_D), коэффициент линейного расширения (α).

Таблица 5. Упругие постоянные для $RbAg_4I_5$ [79]

$C_p \cdot 10^{11}$, дин/см ² (298 К)	Θ_D , К	$K \cdot 10^{11}$, дин/см ² (298 К)	$\alpha \cdot 10^4$, К ⁻¹ (210–300 К)	$E \cdot 10^{11}$, дин/см ² (298 К)	$G \cdot 10^{11}$, дин/см ² (298 К)	ν (298 К)	γ
C_{11} 1,648	90,8 (при 298 К)	1,172	0,57	1,156	0,432	0,336	1,49
C_{12} 0,934	90,3 (при 205 К)						
C_{44} 0,4892; 0,51	92,5 (при 163 К) 92 (из C_p)						

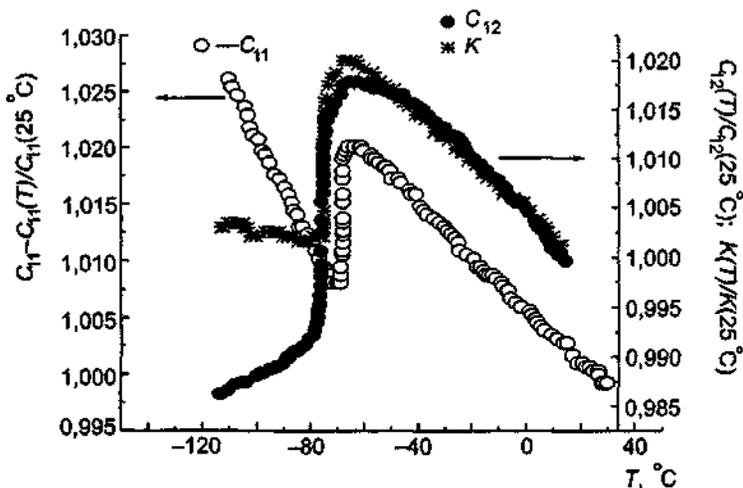


Рис IV 1 4 10 Температурные зависимости упругих постоянных RbAg_4I_5 [79]

Коэффициент поглощения (β) продольных ультразвуковых волн, распространяющихся в направлении $[100]$ в монокристалле RbAg_4I_5 , имеет сингулярность при обоих фазовых переходах (рис. IV.1.4.11). Величина β (для 15 МГц) уменьшается с увеличением температуры

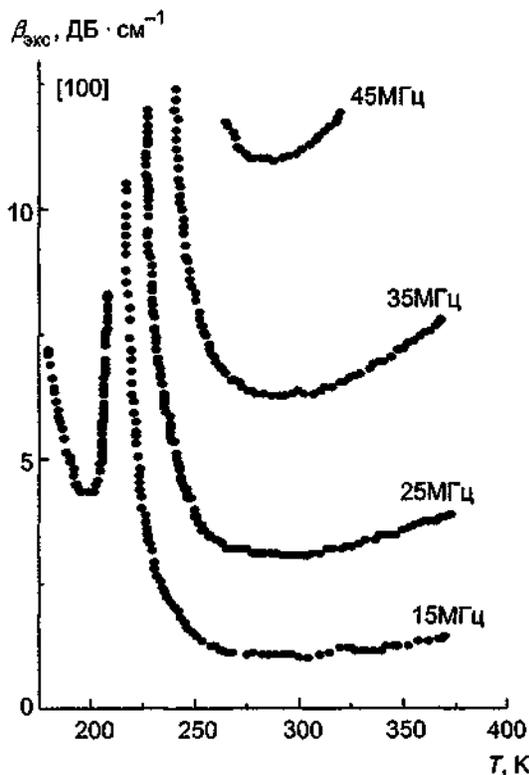


Рис IV 1 4 11 Температурные зависимости коэффициента поглощения ультразвуковых волн в монокристалле RbAg_4I_5 [81]

в интервале 209–270 К, остается постоянной в области 270–300 К и увеличивается с ростом температуры при $T > 300$ К. Предположим, что коэффициент поглощения $\beta = \beta_0 + \beta_\sigma$, где β_0 связан с колебаниями решетки (фонон-фононные взаимодействия) и поэтому слабо зависит от температуры, а β_σ — с разупорядоченной подрешеткой серебра и в основном определяет температурную зависимость β . В рамках такого подхода можно вычислить энергию активации E_1 процессов, обусловленных мобильной катионной подрешеткой. Другая модель соответствует ситуации, при которой поглощение ультразвука полностью определяется катионами серебра, а взаимодействие ультразвуковой волны с решеткой не дает заметного вклада в коэффициент поглощения; рассчитанная в этом случае энергия активации обозначается E_2 . Результаты такой обработки дают следующие значения: $E_1 = 0,12$ эВ и $E_2 = 0,06$ эВ. Они близки к значениям энергии активации проводимости (см. табл. 1). Таким образом, разупорядоченная катионная подрешетка дает основной вклад в поглощение ультразвука.

Процессы переноса

Диффузия Ag^+ . На поликристаллических образцах $RbAg_4I_3$ коэффициент диффузии D^* был измерен [82, 83] с помощью радиоактивных изотопов серебра ^{110}Ag . Температурные зависимости D^* описываются уравнениями (в cm^2/c)

для α -фазы
$$D^* = 6,1 \cdot 10^{-5} \exp(-0,086/kT) \text{ (по данным [82])},$$

$$D^* = D_0 \exp(-0,11/kT) \text{ (по данным [83])};$$

для β -фазы
$$D^* = D_0 \exp(-0,20/kT) \text{ (по данным [83])}.$$

На рис. IV.1.4.12 показаны температурные зависимости D^* , $D_\sigma (= \sigma kT/nq^2)$ и корреляционного множителя $H_R = D/D_\sigma$ [83, 84]: коэффициент Хейвена $H_R < 1$, что свидетельствует о кооперативном характере переноса Ag^+ в $RbAg_4I_3$.

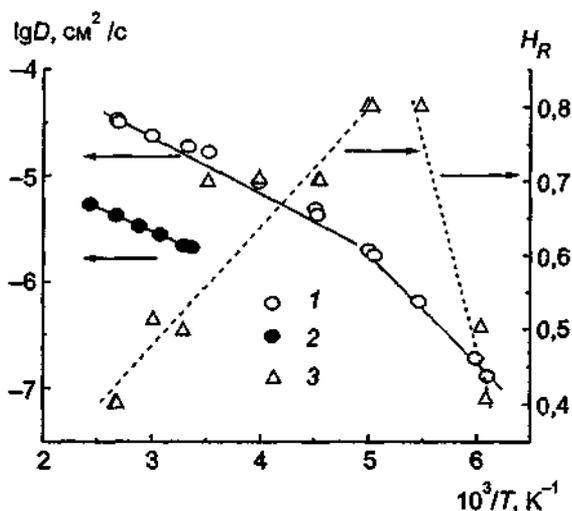


Рис. IV.1.4.12. Температурные зависимости коэффициентов диффузии (1,2 — метод радиоактивных индикаторов [82,83]) и коэффициентов Хейвена H_R (3 [82])

Эффект Холла. Большую величину ионной проводимости обычно связывают с высокой концентрацией носителей заряда. Для проверки такого предположения необходимо знать подвижность мобильных частиц, что было сделано с помощью измерений эффекта Холла [85–87]. Экспериментальные исследования были проведены на монокристаллах [85]

и тонких пленках [86] с использованием метода переменного магнитного поля. По данным Канада и Мицуки [85] холловская подвижность u_c ионов Ag^+ составляет $0,05 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 298 К и растет с увеличением температуры. Полученные данные оспаривались в [86], где утверждалось, что холловская подвижность имеет величину менее $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при комнатной температуре.

Используя модель поляронов малого радиуса и предполагая, что перенос ионов серебра осуществляется по перескоковому механизму, Канада и Мицуки [85] нашли, что только 10% Ag^+ относится к эффективным носителям, т.е. принимает непосредственное участие в процессах переноса. На основе анализа холловских данных Ньюмен указывал [87], что движение Ag^+ является сильно коррелированным (т.е. не броуновским): отдельный катион серебра в канале проводимости в среднем совершает порядка 10^4 элементарных перескоков перед тем, как попасть в свою узловую позицию. Подчеркнем, что такая ситуация отличается от ситуации в $\alpha\text{-AgI}$, где перескоки ионов чисто случайные.

ТермоЭДС. Термоэлектрические свойства $RbAg_4I_5$ изучались многими авторами [29, 75, 76, 88–92]. Как уже указывалось (см. гл. III), коэффициент термоЭДС для ячейки с обратимыми электродами М определяется выражением

$$\Theta = \Theta_{\text{гом}} + \Theta_{\text{гет}} = -1/q(Q_i^*/T + S_{M^+} - S_M + \bar{S}_e').$$

Здесь Q_i^* — теплота переноса, q — заряд иона, $\bar{S}_e' \equiv Q_e^*/T + S_e$, S_M , S_{M^+} и S_e — парциальные энтропии металла, подвижных ионов в электролите и электронов в металле М соответственно.

Экспериментальные результаты температурной зависимости Θ ложатся на прямую линию в координатах $(\Theta, 1/T)$ (рис. IV.1.4.13). По этим зависимостям можно подсчитать значения теплоты переноса Q_i^* ионов Ag^+ в $RbAg_4I_5$, которые сведены в табл. 6.

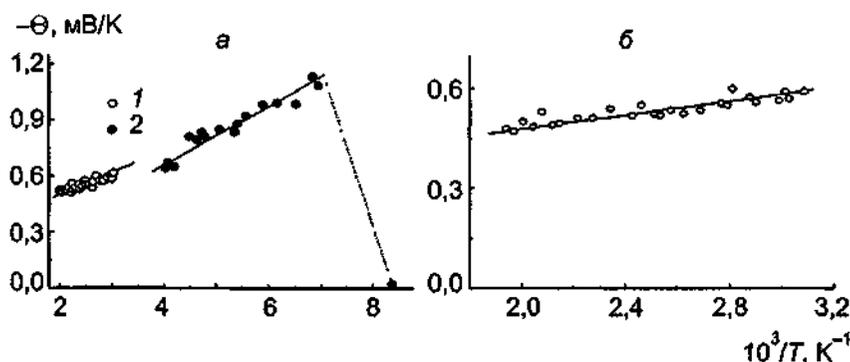


Рис. IV.1.4.13. Термоэлектрические свойства ТЭЛ $RbAg_4I_5$ (а) и KAg_4I_5 (б). а: 1 — по данным [30], 2 — по данным [76]; б: по данным [30].

Таблица 6. Теплота переноса Q_i^* ионов Ag^+ в $\alpha\text{-RbAg}_4I_5$

Q_i^* , эВ	Литература
0,086	[30]
0,078	[88]
0,093	[89]
0,052	[90]
0,087	[91]
0,09	[76]
0,11	[92]

Диффузия неосновных носителей. Наряду с аномально быстрой диффузией катионов серебра в RbAg_4I_5 может происходить диффузия иода и рубидия. Диффузия иода в различном состоянии изучалась в [93–97]. В монокристаллах диффузия элементного (атомарного) иода происходит путем диссоциации атомов иода на ионы Γ и электронные дырки, которые затем диффундируют в объем кристалла [93]. Коэффициент диффузии (в $\text{см}^2/\text{с}$) описывается уравнением [94]

$$D_{\Gamma} = 1,511 \cdot 10^{-2} \exp(-0,32/kT).$$

Измеренные коэффициенты диффузии относятся, очевидно, к центрам окраски (комплексы I_2 или I_3). Движение подобных центров и сводится к переносу электронных дырок между центрами окраски и соседними ионами иода.

Определение коэффициентов диффузии анионов иода было осуществлено на монокристаллических [95] и поликристаллических [97] образцах. В интервале температур 170–230°C диффузия Γ в монокристаллах RbAg_4I_5 описывается соотношением (в $\text{см}^2/\text{с}$)

$$D_{\Gamma^-} = 9,9 \cdot 10^{-2} \exp(-0,98/kT),$$

а для поликристаллов

$$D_{\Gamma^-} = 4,48 \cdot 10^{-2} \exp(-0,58/kT).$$

Эти данные указывают, что при комнатной температуре коэффициенты диффузии ионов иода ($D_{\Gamma^-}(300 \text{ K}) = 3,5 \cdot 10^{-18} - 8,1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$) намного ниже коэффициентов диффузии основных носителей — ионов серебра ($D_{\text{Ag}^+} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$).

Диффузия ионов рубидия в ТЭЛ тоже очень незначительна и описывается уравнением [97] (в $\text{см}^2/\text{с}$)

$$D_{\text{Rb}^+} = 1,29 \cdot 10^{-2} \exp(-0,54/kT).$$

Динамика ионной подрешетки

Для определения динамического поведения катионной мобильной подсистемы были использованы различные спектроскопические методики, перекрывающие широкий спектр частот: от сверхнизких до 10^{14} Гц. Эти исследования указывают, что движение лабильной подрешетки носит сложный характер и определяется как взаимными корреляциями в системе подвижных ионов, так и ее взаимодействием с жестким кристаллическим остовом. Энергетический спектр этих взаимодействий лежит в области частот $3 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^{10}$ Гц, т.е. в дальнем ИК частотном диапазоне, где в спектрах динамической проводимости $\sigma(\omega)$ могут проявляться особенности в виде аномально низкочастотных и зависящих от температуры линий поглощения.

Экспериментальные исследования были проведены в диапазоне СВЧ [98–101], миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах [99, 102–104] и далеком ИК-диапазоне [99, 105]; экспериментальные кривые приведены на рис. IV.1.4.14. При комнатной температуре значение σ на нулевой частоте, $\sigma(0)$, остается постоянным до 20 ГГц, но затем слегка возрастает до частоты 33 ГГц. В миллиметровом диапазоне наблюдается релаксационная полоса поглощения в диапазоне 50 ГГц (по данным [103] она исчезает при снижении температуры до 180 К). При дальнейшем повышении частоты обнаружены [103] два резонанса: пик при 530 ГГц (16 см^{-1}) и поглощение при 600 ГГц (20 см^{-1}), которые, однако, хорошо различимы только при пониженных температурах (в работе [99] указано на существование одного пика

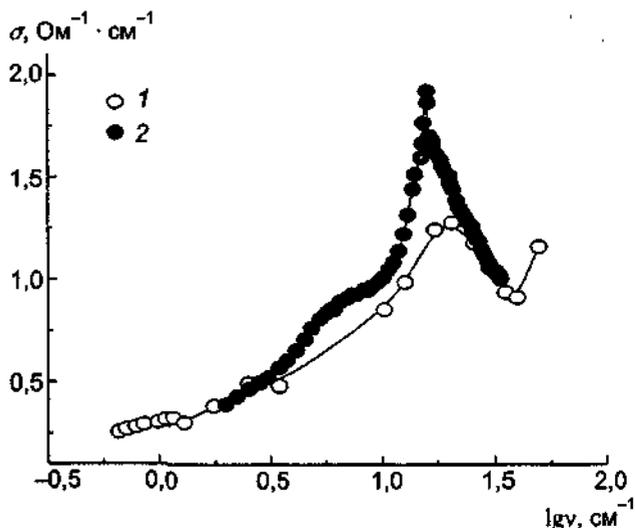


Рис. IV.1.4.14. Частотные зависимости проводимости RbAg_4I_5 .
1 — по данным [99]; 2 — по данным [103].

при 600 ГГц). Изменения спектров при переходе из α - в β -фазу происходят монотонно. Волковым с соавторами [103] было предложено соотнести моды при 530 и 600 ГГц с колебаниями ионов серебра в двух неэквивалентных типах максимумов эффективного потенциала. При таком подходе считается, что позиции I типа для ионов серебра (см. выше данные по структуре) в динамическом поведении не играют существенной роли. Полоса поглощения на частотах приблизительно 50 ГГц, связана, по мнению авторов [103], с релаксационными процессами, происходящими в результате трансляционной диффузии ионов серебра. В соответствии с результатами Функе [99, 106, 107] переход ионов Ag^+ из одного равновесного положения в другое сопровождается возмущением эффективного потенциала, в котором движутся Ag^+ . Этот потенциал формируется как жестким скелетом, образованным ионами Rb^+ и I^- , так и подрешеткой подвижных катионов Ag^+ . В таких условиях каждый перескок Ag^+ вызывает перестройку окружения и происходит релаксация подрешетки серебра к новому устойчивому распределению. С понижением температуры релаксационная линия в спектре $\sigma(\omega)$ постепенно исчезает, свидетельствуя о том, что интенсивность трансляционного движения ионов Ag^+ падает.

Двойное лучепреломление и комбинационное рассеяние

Эффект двойного лучепреломления в β -фазе впервые наблюдал Геллер [50], а подробное его изучение было проведено Ледерманом с соавторами [41]. Заметное двойное лучепреломление возникает при переходе из α - в β -фазу (отметим, что небольшое двойное лучепреломление присутствует уже в α -фазе при температурах, близких к температуре перехода), и характер его температурного поведения отличается от температурной зависимости Δn для магнитных и структурных переходов. Эти экспериментальные результаты могут служить, как считают авторы [41], подтверждением того, что при $T_{\alpha-\beta}$ происходит переход типа порядок — беспорядок. В точке перехода не происходит изменения жесткого остова, он остается в кубической симметрии, а осуществляется перераспределение катионов Ag^+ по различным позициям. При упорядочении катионов должно учитываться парное взаимодействие, причем не прямое, а проявляющееся через локальные искажения остова; таким обра-

зом, появление анизотропии оптических свойств связано с упорядочением катионной подрешетки. Такой подход позволяет качественно объяснить наблюдаемые эффекты.

Влияние фазовых переходов на спектры комбинационного рассеяния изучались в [108–113]. Несмотря на наличие фазовых переходов в RbAg_4I_5 , рамановские спектры не испытывают сильных изменений в диапазоне от 20 К до температуры плавления. Было найдено, что при γ - β -переходе из более чем тридцати мод исчезает только одна слабая мода ($22,9 \text{ см}^{-1}$), а температурный гистерезис отсутствует (с точностью до $\Delta T < 0,4 \text{ К}$). При β - α -переходе весь спектр остается без изменений. Такие результаты могут быть объяснены лишь в предположении о нарушении правил отбора за счет эффекта разупорядочения подрешетки катионов серебра.

Интенсивность пиков КР-спектров пропорциональна мнимой части функции диэлектрической проницаемости [111], поэтому частотная зависимость $\sigma(\omega)$ может быть записана в виде (в пределах высоких температур) (см. подробнее гл. III, § 14)

$$\sigma(\omega) \propto \omega^2 I(\omega),$$

где $I(\omega)$ — интенсивность рамановского рассеяния. На рис. IV.1.4.15 показаны кривые $\sigma(\omega)$, полученные после обработки данных ИК ($\sigma_{\text{ИК}}$) и КР ($\sigma_{\text{рам}}$) спектров. Приблизительно при

σ , произв. ед.

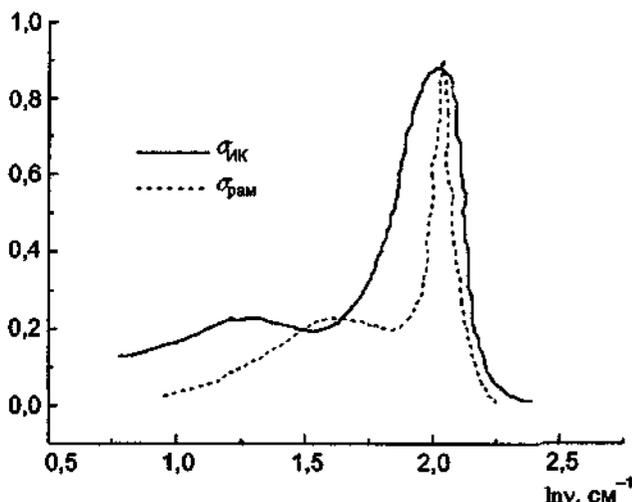


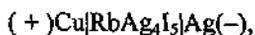
Рис. IV.1.4.15. Проводимость RbAg_4I_5 , полученная по данным ИК-[105] и рамановской [111] спектроскопии.

110 см^{-1} наблюдается пик, причем его ширина значительно больше для $\sigma_{\text{ИК}}$ кривой. Низкочастотный пик обнаружен при $\nu \approx 18 \text{ см}^{-1}$ в спектре ИК-проводимости и при $\nu \approx 35 \text{ см}^{-1}$ в спектре КР-проводимости. Попытки связать эти пики с движением катионов Ag^+ пока не дали удовлетворительных результатов.

Динамика жесткой и подвижной подрешеток RbAg_4I_5 была изучена [114–116] с помощью релеевского рассеяния мессбауэровского излучения. Полученные результаты указывают [114], что процесс диффузии Ag^+ сильно коррелирован, т.е. большое число начальных и конечных состояний при диффузионных скачках совпадает. Корреляционные эффекты могут значительно понижать активационный барьер и приводить к аномально высокой ионной проводимости.

Влияние замещений

Попытки заменить серебро на медь были сделаны Скросати [117] пропусканием электрического тока через ячейку



в результате чего был получен твердый раствор $\text{RbCu}_x\text{Ag}_{4-x}\text{I}_5$ с очень незначительной величиной x . Пленочные образцы $\text{RbCu}_x\text{Ag}_{4-x}\text{I}_5$ с содержанием меди до $x = 0,3$ были синтезированы [118] методом вакуумного напыления, при этом проводимость при комнатной температуре уменьшалась от 0,31 до 0,13 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при изменении x от 0 до 0,3 соответственно. Энергия активации для всех составов была неизменной и составляла 0,1 эВ. Загородневым с соавторами [119] было показано, что при охлаждении образца твердый раствор $\text{RbAg}_{4-x}\text{Cu}_x\text{I}_5$ распадается при $x > 0,3$. Энергия активации ионной проводимости остается неизменной для всех составов: $E_{\sigma T} = 0,11$ эВ в α -фазе и $E_{\sigma T} = 0,165$ эВ в β -фазе. Уменьшение проводимости твердых растворов с замещением $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ отмечалось и в [120].

Для твердых растворов $\text{RbAg}_{4+x}\text{I}_{5-x}\text{S}_x$ и $\text{RbAg}_4\text{I}_{5-x}\text{S}_{0,5x}$, полученных легированием RbAg_4I_5 сульфидом серебра [121, 122], проводимость незначительно уменьшается для твердых растворов с $x = 0,15$. Существенное ее падение с дальнейшим увеличением концентрации серы связано, по-видимому, с неоднородностью продукта (образуется непроводящая фаза Rb_2AgI_3).

Методом зонного плавления были получены [123, 124] соединения $\text{Ag}_4\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{I}_5$, $\text{Ag}_4\text{RbI}_{5-x}\text{Cl}_x$, $\text{Ag}_{4-x}\text{Pb}_{0,5x}\text{RbI}_5$. Малые концентрации примесных элементов (до 0,1) не влияют на величины энергии активации проводимости и не изменяют температуры фазовых переходов. Влияние некоторых катионных и анионных примесей на электрические свойства RbAg_4I_5 было изучено в [125]. Существование твердых растворов $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}\text{Ag}_4\text{I}_5$ отмечалось в [126], а исследования комплексообразования и фазовых равновесий в системах, образованных иодидами меди, серебра и щелочных металлов, проведены в [127–130].

1.4.2. Системы $\text{AgI}-\text{MI}$ ($M = \text{K}, \text{NH}_4$). Фазовые диаграммы систем $\text{AgI}-\text{KI}$ и $\text{AgI}-\text{NH}_4\text{I}$, изученные Бредли и Гринном [1, 131], подобны фазовой диаграмме системы $\text{AgI}-\text{RbI}$. В этих системах существуют соединения MAg_4I_5 ($M = \text{K}, \text{NH}_4$) и M_2AgI_3 , но только пентаиодид серебра является проводящей фазой. Кинетика твердофазного синтеза $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{Ag}_4\text{I}_5$ была исследована в работах [8, 9], а образование пентаиодидов серебра из водных систем $\text{AgI}-\text{NH}_4\text{I}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AgI}-\text{KI}-\text{H}_2\text{O}$ — в [132, 133]. Соединения KAg_4I_5 и $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ разлагаются при температурах 315 и 306 К соответственно, что следует из уравнений, описывающих температурные зависимости свободной энергии образования соединений [12]:

$$\begin{aligned} \Delta G_0 &= 2,772 - 0,0088 T \quad \text{для } \text{KAg}_4\text{I}_5, \\ \Delta G_0 &= 2,876 - 0,0094 T \quad \text{для } \text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5. \end{aligned}$$

Кристаллы KAg_4I_5 и $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ изоструктурны [2, 125] соединению RbAg_4I_5 и при комнатной температуре имеют кубическую симметрию (пр. гр. $\text{P4}_3\text{32}$). Параметры решетки приведены в табл. 2. Ионная проводимость соединений была изучена в ряде работ [2, 30, 88, 131, 134, 135] (см. табл. 1), а температурные зависимости σ показаны на рис. IV.1.4.16. Видно, что оба соединения испытывают низкотемпературный фазовый переход, сопровождающийся резким, скачкообразным изменением электропроводности, в то время как при втором фазовом переходе при $T \sim 200$ К изменяется лишь энергия активации проводимости.

Твердые растворы $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}\text{Ag}_4\text{I}_5$ существуют для $0 < x < 1$ [126] и также имеют высокую ионную проводимость. Термоэлектрические свойства MAg_4I_5 , изученные в [30, 88, 89] (см. табл. 7 и рис. IV.1.4.13), подтверждают выводы о том, что эти соединения обладают ра-

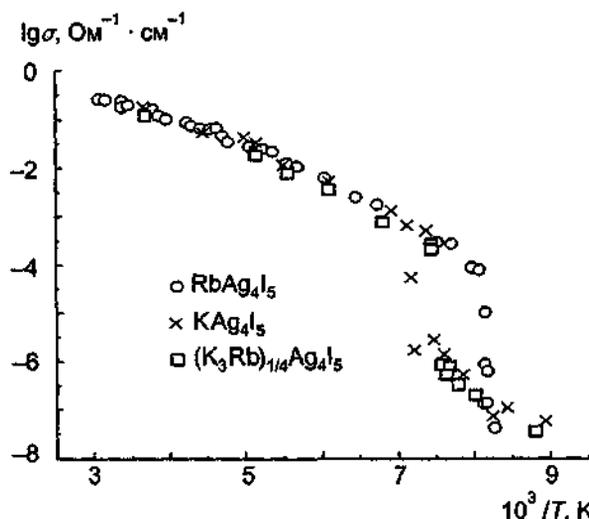


Рис IV 14 16 Проводимость MAg_4I_5

($M = K, Rb$) (по данным [2,131])

зупорядоченной и высокоподвижной решеткой серебра. Исследование влияния давления [136] на характеристики фазовых переходов показали, что температура фазовых переходов изменяется по квадратичному закону

$$T_{\text{фп}} - T_0 = C(P - P_0)^2.$$

Значения постоянных T_0 , P_0 и C , не зависящих от давления, приведены в табл. 8. Спектры комбинационного рассеяния KAg_4I_5 [137] и $NH_4Ag_4I_5$ [138] аналогичны спектрам, полученным для $RbAg_4I_5$ (см. выше).

Таблица 7 ТермоЭДС MAg_4I_5

$-S$, мВ/К		Литература
	KAg_4I_5	
$0,092 \cdot 10^3/T + 0,276$		[88]
$0,088 \cdot 10^3/T + 0,310$		[30]
$0,078 \cdot 10^3/T + 0,277$		[89]
	$NH_4Ag_4I_5$	
$0,093 \cdot 10^3/T + 0,297$		[88]
$0,058 \cdot 10^3/T + 0,311$		[89]

Таблица 8 Параметры, характеризующие изменение температур фазовых переходов $(T_{\text{фп}} - T) = C(P - P_0)$ (по данным [136])

Фазовый переход	Параметр	Соединение		
		KAg_4I_5	$NH_4Ag_4I_5$	$RbAg_4I_5$
Низкотемпературный	C_0 , кбар $^{-2}$ К	-0,597	-0,54	-0,529
	P_0 , кбар	1,82	3,29	5,33
	T_0 , К	141	141	141
Высокотемпературный	C_0 , кбар $^{-2}$ К	0,111	0,113	0,111
	P_0 , кбар	-4,27	-2,25	-0,64
	T_0 , К	192	198	208

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Bradley J N, Greene P D // Trans Faraday Soc 1967 Vol 63, N 530, pt II P 424
- 2 Owens B B, Argue G R // Science 1967 Vol 157 P 308
- 3 Загороднев В Н, Личкова Н В // Изв АН СССР Неорг материалы 1983 Т 19, № 6 С 1031
- 4 De Rossi M, Pistoia G, Scrosati B // J Electrochem Soc 1969 Vol 116 P 1964
- 5 Scrosati B // J Electrochem Soc 1971 Vol 118, N 6 P 899
- 6 Патент США, № 3719609, 252-518 от 06 03 1973
- 7 Громов О Г, Вольфсон В С, Кузьмин А П, Кузнецов В П // Журн прикл химии 1976 Т XLIX, № 5 С 1137
- 8 Bradley J N, Greene P P // Trans Faraday Soc 1967 Vol 63 P 1023
- 9 Flor G, Massarotti V, Riccardi R // Z Naturforsch 1975 Bd 30a S 909
- 10 Василевская Е А, Горский В В // Изв АН СССР Неорг материалы 1980 Т 16, № 7 С 1210
- 11 Schroder B, Leute V // J Phys Chem Solids 1980 Vol 41, N 8 P 827
- 12 Topol L E, Owens B B // J Phys Chem 1968 Vol 72, N 6 P 2106
- 13 Chandra S, Mohabey V K // J Phys D Appl Phys 1975 Vol 8 P 576
- 14 Байрамов Б Х, Гоффман В Г, Дьяконов М Н и др // Письма в Журн теор физики 1983 Т 9, № 17 С 1081
- 15 Юрова Л И Устойчивость твердого электролита $RbAg_{45}$ в различных условиях и сохранность химических источников тока на его основе Автореф канд дис Л, 1982
- 16 Fullmer L D, Hiller M // J Cryst Growth 1969 Vol 5, N 5 P 395
- 17 Manning M R, Venuto C J, Boden D P // J Electrochem Soc 1971 Vol 118, N 12 P 2031
- 18 Arend H, Huber W, Freudenreich W, Surbeck H // J Cryst Growth 1979 Vol 46, N 2 P 286
- 19 Мищенко А В, Иванов-Шуц А К, Гоффман В Г, Боровков В С // Электрохимия 1975 Т 11, № 2 С 333
- 20 Мищенко А В, Иванов-Шуц А К, Гоффман В Г, Боровков В С // Электрохимия 1977 Т 13, № 12 С 1858
- 21 Popov A S, Kostadinov I Z, Mateev M D и др // Solid State Ionics 1992 Vol 57, N 3/4 P 211
- 22 Иеченкова М Д, Мищенко А В, Прахин Г Н // Тез докл VII Всесоюз конф по физической химии ионных расплавов и твердых электролитов Свердловск, 1979 Т 3 С 91
- 23 Owens B, Argue G // J Electrochem Soc 1970 Vol 117 P 898
- 24 Raleigh D O // J Appl Phys 1970 Vol 41 P 1876
- 25 Scrosati B, Germano G, Pistoia G // J Electrochem Soc 1971 Vol 118, N 1 P 86
- 26 Kim K S, Paik W K // J Chem and Eng Data 1975 Vol 20, N 4 P 356
- 27 Takahashi T, Yamamoto O, Ikeda S // Denki Kagaku 1968 Vol 37 P 843
- 28 Иванов-Шуц А К, Боровков В С // Докл АН СССР 1975 Т 226, № 6 С 380
- 29 Иванов-Шуц А К, Боровков В С, Мищенко А В, Гоффман В Г // Докл АН СССР 1976 Т 228, № 6 С 1376
- 30 Shahi K, Chandra S // J Phys C Solid State Phys 1976 Vol 9, N 16 P 3105
- 31 Kennedy J H, Chen F, Hunter J // J Electrochem Soc 1973 Vol 120, N 3 P 454
- 32 Гоффман В Г, Букун Н Г, Укше Е А // Электрохимия 1981 Т 17, № 7 С 1098
- 33 Букун Н Г, Укше Е А, Гоффман В Г // Электрохимия 1982 Т 18, № 5 С 653
- 34 Букун Н Г, Гоффман В Г, Укше Е А // Электрохимия 1983 Т 19, № 6 С 731
- 35 Укше Е А, Букун Н Г, Гоффман В Г, Укше А Е // Электрохимия 1989 Т 25, № 6 С 743
- 36 Johnson K J, Clark C D, Artus R G C // J Phys D 1986 Vol 19, N 5 P 835
- 37 Ishida T, Monden K, Nakada I // Rev Sci Instrum 1986 Vol 57, N 12 P 3081
- 38 Ishida T, Nakada I, Koike M // Rev Sci Instrum 1987 Vol 58, N 7 P 1311
- 39 Иванов-Шуц А К, Дьяков В А, Боровков В С, Пушков Б И // Электрохимия 1976 Т 12, № 4 С 612
- 40 Boronkov V S, Ivanov-Schutz A K // Electrochim Acta 1977 Vol 22 P 713
- 41 Lederman F L, Salamon M B, Peisl H // Solid State Commun 1976 Vol 19, N 2 P 147
- 42 Vargas R A, Salamon M B, Flynn C P // Phys Rev Lett 1976 Vol 37, N 23 P 1550
- 43 Vargas R A, Salamon M B, Flynn C P // Phys Rev B 1977 Vol 17, N 1 P 269
- 44 Pinkowski A, Chierchie T, Lorenz W J // J Electroanal Chem 1990 Vol 285, N 1/2 P 241
- 45 Allen P C, Lazarus D // Phys Rev B 1978 Vol 17, N 4 P 1913
- 46 Кужоз Ф И, Деспотули А Л // Физ тв тела 1982 Т 24, № 8 С 2491
- 47 Кужоз Ф И, Деспотули А Л // Физ тв тела 1983 Т 25, № 7 С 2187
- 48 Деспотули А Л, Личкова Н В, Кужоз Ф И, Загороднев В Н // Физ тв тела 1984 Т 26, № 7 С 2214
- 49 Bradley J N, Greene P D // Trans Faraday Soc 1967 Vol 63, pt 10, N 538 P 2516
- 50 Geller S // Science 1967 Vol 157 P 310
- 51 Волков А А, Гончаров Ю Г, Гоффман В Г и др // Письма в Журн экспер и теор физики 1980 Т 43, № 6 С 280
- 52 Акопян И Х, Громов Д Н, Новиков Б В // Физ тв тела 1987 Т 29, № 5 С 1475
- 53 Geller S // Phys Rev B 1976 Vol 14, N 10 P 4345
- 54 Geller S // Accounts of Chemical Research 1978 Vol 11 P 87
- 55 Крипьякевич П И, Евдокименко В И // Докл АН СССР 1977 Т 237, № 2 С 331

- 56 Голубев А М // Кристаллография 1988 Т 33, № 5 С 1276
- 57 Bonpunt L, Leroy F // Acta Cryst B 1988 Vol 44, N 6 P 553
- 58 Stutus W, Boyce J B, Mikkelson J C, Jr // Solid State Commun 1979 Vol 31 P 539
- 59 Shapiro S M, Salamon M B // Fast ion transport in solids / Eds P Vashushta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 237
- 60 Sakuma T, Aoyama T, Takahashi H // Solid State Ionics 1995 Vol 79, N 1 P 71
- 61 Jonston W V, Wiedersich H, Lindberg G W // J Chem Phys 1969 Vol 51, N 9 P 3739
- 62 Тараскин С А, Струков Б А, Гоффман В Г, Шаймердинов Б У // Физ тв тела 1985 Т 27, № 6 С 1904
- 63 Wiedersich H, Jonston W V // J Phys Chem Sol 1969 Vol 30 P 475
- 64 Wiedersich H, Geller S // The chemistry of extended defects in non-metallic solids / Eds L Eyring, M O'Keefe Amsterdam, 1970 P 629
- 65 Харкац Ю И // Электрохимия 1980 Т 16, № 3 С 285
- 66 Ishibashi Y, Midorikawa M // J Phys Soc Japan 1982 Vol 51, N 2 P 491
- 67 Pardee W J, Mahan G D // J Chem Phys 1974 Vol 61, N 5 P 2173
- 68 Salamon M B // Phys Rev B 1977 Vol 15, N 4 P 2236
- 69 Ландоу Л Д, Лифшиц Е М Статистическая физика М, 1976
- 70 Brinkmann D, Freudenreich W, Arend H, Roos J // Solid State Commun 1978 Vol 27 P 133
- 71 Genossar J, Gordon A, Steinitz M O, Weil R // Solid State Commun 1981 Vol 40, N 3 P 253
- 72 Midorikawa M, Ishibashi Y // J Phys Soc Japan 1981 Vol 50, N 12 P 3887
- 73 Lederman F L, Salamon M B, Peisl H // Solid State Commun 1976 Vol 19 P 147
- 74 Андреев В Н, Гоффман В Г, Гурьянов А А и др // Письма в Журн экспер и теор физики 1982 Т 36, № 3 С 61
- 75 Vargas R A, Coronel G W // Solid State Ionics 1995 Vol 81, N 1/2 P 69
- 76 Иванов-Шниц А К Исследование ионной и электронной проводимости монокристаллов твердого электролита RbAg₄с Канд дис М, 1978
- 77 Андреев В Н, Гоффман В Г, Гурьянов А А, Чудновский Ф А // Физ тв тела 1983 Т 25, № 9 С 2636
- 78 Shapiro S M, Semmingsen D, Salamon M // Proc of the Intern Conf on lattice dynamics / Ed M Balkanski Paris, 1978 P 538
- 79 Graham L J, Chang R // J Appl Phys 1975 Vol 46, N 6 P 2433
- 80 Nagao M, Kaneda T // Phys Rev B 1975 Vol 11, N 8 P 2711
- 81 Leung K M, Huber D L // Phys Rev Lett 1979 Vol 42, N 7 P 452
- 82 Bentle G G // J Appl Phys 1968 Vol 39, N 8 P 4036
- 83 Arzigan J S, Lazarus D // Phys Rev B 1981 Vol 23, N 2 P 640
- 84 Funke K // Progress in Solid State Chem 1976 Vol 11, N 4 P 345
- 85 Kaneda T, Mizuki E // Phys Rev Lett 1972 Vol 29, N 14 P 937
- 86 Knotek M L, Seager C H // Solid State Commun 1977 Vol 21, N 7 P 625
- 87 Newman D S // Electrochim Acta 1979 Vol 24 P 789
- 88 Takahashi T, Yamamoto O, Nomura E // Denki Kagaku 1970 Vol 38, N 5 P 360
- 89 Magistris A, Pezzatti E, Sinistri G // Z Naturforsch 1972 Bd 27a, N 8-9 S 1379
- 90 Johnson K J, Sime S J, Dudley J // J Electrochem Soc 1973 Vol 120, N 6 P 703
- 91 Данилов А В, Иванов В Е, Карпов С В // Физ тв тела 1974 Т 16, № 7 С 1929
- 92 Armstrong R D, Dickinson T, Thirsk H R, Whitfield R // J Electroanal Chem 1972 Vol 34 P 47
- 93 Гоффман В Г, Дзелме Ю Р, Скуция А А и др // Электрохимия 1979 Т 15, № 8 С 1252
- 94 Гоффман В Г, Укше Е А // Электрохимия 1981 Т 17, № 3 С 380
- 95 Гоффман В Г, Скуция А А, Тиликс Ю Е, Укше Е А // Электрохимия 1981 Т 17, № 8 С 1261
- 96 Гоффман В Г, Укше Е А // Электрохимия 1981 Т 17, № 9 С 1402
- 97 Чеботин В Н, Васильевская Е А // Электрохимия 1981 Т 17, № 12 С 1910
- 98 Armstrong R D, Taylor K // J Electroanal Chem 1975 Vol 66 P 258
- 99 Funke K, Schneider H-J // Solid State Ionics 1984 Vol 13, N 4 P 335
- 100 Bruckner H J, Roemer H, Unruh H-G // Solid State Commun 1984 Vol 49, N 2 P 149
- 101 Кеженис А П, Орлюкас А С, Васкела Г И, Иванов-Шниц А К // Физ тв тела 1985 Т 27, № 10 С 3010
- 102 Волков А А, Козлов Г В, Мирзоев Т И, Гоффман В Г // Письма в Журн экспер и теор физики 1983 Т 38, № 4 С 182
- 103 Волков А А, Гоффман В Г, Козлов Г В, Мирзоянц Г И // Физ тв тела 1985 Т 27, № 6 С 1874
- 104 Awano T, Nanba T, Ikezawa M // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56, pt II P 1269
- 105 Eckold G, Funke K // Z Naturforsch 1973 Bd 28a S 1042
- 106 Funke K // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt I P 45
- 107 Funke K, Klödt T, Wilmer D, Carlite C J // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56, pt II P 947
- 108 Burns G, Dacol F H, Shafer M W // Solid State Commun 1976 Vol 19, N 5 P 287
- 109 Gallagher D A, Klein M V // J Phys C Solid State Phys 1987 Vol 9 P L687
- 110 Gallagher D A, Klein M V // Phys Rev B 1979 Vol 19, N 8 P 4282

- 111 *Delaney M J, Ushioda S* // Solid State Commun 1976 Vol 19, N 4 P 297
 112 *Cazzanelli E, Fontana A, Mariotto G, Rocca F* // J Physique Coll 6 1981 T 42, N 12 P C6190
 113 *Field R A, Gallagher D A, Klein M V* // Phys Rev B 1978 Vol 18 P 2995
 114 *Ованесян Н С, Гоффман В Г, Соколов В Б, Ткачев В В* // Физ тв тела 1984 Т 26, № 4 С 1197
 115 *Zolotarevko E V, Ovanesyan N S* // Phys Stat Sol (b) 1985 Vol 129, N 2 P 587
 116 *Pasternak M* // Hyperfine Interactions 1987 Vol 33 P 191
 117 *Scrosati B* // J Electrochem Soc 1973 Vol 120, N 4 P 519
 118 *Harihara K* // J Solid State Chem 1980 Vol 34 P 335
 119 *Загороднев В Н, Личкова Н В, Якимов Е Б* // Электрохимия 1982 Т 18, № 12 С 1650
 120 *Карпов С В, Алесковский В Б, Данилов А В* // Электрохимия 1976 Т 12, № 2 С 277
 121 *Valverde N* // J Electrochem Soc 1980 Vol 127, N 11 P 2425
 122 *Загороднев В Н, Личкова Н В, Якимов Е Б* // Физ тв тела 1984 Т 26, № 12 С 3672
 123 *Загороднев В Н, Личкова Н В, Якимов Е Б* // Изв АН СССР Неорг материалы 1986 Т 22, № 9 С 1538
 124 *Деспотули А Л* // Физ тв тела 1983 Т 25, № 10 С 3155
 125 *Грамов О Г, Кузьмин А П* // IV Всесоюз конф по электрохимии М, 1982 С 193
 126 *Wopruent L, Olaid J, Haget Y* // J Appl Cryst 1977 Vol 10 P 203
 127 *Василькова И В, Кожина И И, Пятунин М Д, Степанова С И* // Вестн Ленингр ун-та 1980 № 22 С 50
 128 *Кожина И И, Пятунин М Д, Мартыненко Л П, Степанова С И* // Вестн Ленингр ун-та 1981 № 4 С 115
 129 *Василькова И В, Кожина И И, Пятунин М Д, Степанова С И* // Вестн Ленингр ун-та 1981 № 10 С 126
 130 *Василькова И В, Кожина И И, Пятунин М Д, Степанова С И* // Вестн Ленингр ун-та 1981 № 16 С 99
 131 *Bradley J N, Greene P D* // Trans Faraday Soc 1966 Vol 62, N 524 P 2069
 132 *Johnson L R, Davis B L* // J Appl Cryst 1976 Vol 9, N 1 P 98
 133 *Johnson L R* // J Appl Cryst 1975 Vol 8, N 5 P 507
 134 *Roy S K, Sridaram P, Bhunuya R C* // J Mat Sci Lett 1982 Vol 1, N 12 P 536
 135 *Swaminathan S, Balaya P, Sumandana C S* // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt I P 163
 136 *Фуimoto S, Yasuda N, Kameyama S* // J Phys D 1980 Vol 13, N 5 P L95
 137 *Burns G, Dacol F H, Shafer M W* // Phys Lett A 1978 Vol 58A, N 4 P 229
 138 *Gallagher D A, Klein M V* // J Chem Phys 1978 Vol 68, N 11 P 4804

Дополнительная литература

- 1 *Bucharsky E C, Potzschke R T, Stalkov G* et al Frequency dispersion of the ionic conductivity of RbAg_4I_5 at low temperatures // Solid State Ionics 1999 Vol 124, N 1/1 P 101

1.5. Суперионные проводники в системах с замещением катиона и аниона

1.5.1. Системы $\text{AgI}-\text{HgI}_2-\text{Ag}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). В системах $\text{Ag}_2\text{X}-\text{AgI}-\text{HgI}_2$ [1, 2] были обнаружены составы с высокой ионной проводимостью. Для $\text{Ag}_{2,0}\text{Hg}_{0,25}\text{S}_{0,5}\text{I}_{1,5}$ (I), $\text{Ag}_{1,85}\text{Hg}_{0,40}\text{Te}_{0,65}\text{I}_{1,35}$ (II), $\text{Ag}_{1,80}\text{Hg}_{0,45}\text{Se}_{0,70}\text{I}_{1,30}$ (III) и $\text{Ag}_{2,0}\text{Hg}_{0,5}\text{Se}_{1,0}\text{I}_{1,0}$ (IV) величины σ составляют (при 298 К) 0,147; 0,094; 0,1 и 0,043 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ соответственно. Высокая ионная подвижность катионов серебра связана с кристаллической структурой: для соединения I она имеет все характерные особенности структуры $\alpha\text{-AgI}$, а для соединений II–IV — немного отличается от идеальной структуры $\alpha\text{-AgI}$. Для составов типов I и III энергии активации проводимости ($E = 0,24$ и $0,23$ эВ) и теплоты переноса, определенные из измерений термо-ЭДС [3, 4] ($Q^* = 0,20$ и $0,22$ эВ), примерно равны, что наблюдается для многих ТЭЛ с катионным разупорядочением.

Власов с соавторами [5, 6] изучили диффузию серебра и ртути в (I) и показали, что транспорт обусловлен главным образом катионами Ag^+ :

$$D_{\text{Ag}} \text{ (в } \text{см}^2/\text{с}) = 2,3 \cdot 10^{-4} \exp(-0,128/kT).$$

Фактор корреляции (соотношение Хейвена) составляет 0,9 в температурном диапазоне 100–140°C.

Электрические, акустические и структурные исследования указывают [7, 8] на существование в $\text{Ag}_2\text{Hg}_{0,25}\text{S}_{0,5}\text{I}_{1,5}$ фазового перехода при $T \sim 235$ К, при котором наблюдается изменение проводимости и скорости продольных ультразвуковых волн

1.5.2. Система AgI—HgI₂—CdI₂. В системе AgI—HgI₂—CdI₂ наибольшая проводимость обнаружена для состава Ag_{1,5}Hg_{0,75}Cd_{0,25}I_{3,5}, который имеет тетрагональную структуру типа β-Ag₂HgI₄. Ионная проводимость не очень высока и составляет 10⁻⁵ Ом⁻¹·см⁻¹ при комнатной температуре [9].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Takahashi T, Kuwabara K, Yamamoto O // J Electrochem Soc 1973 Vol 120, N 12 P 1607
- 2 Takahashi T, Nomura E, Yamamoto O // J Appl Electrochem 1973 Vol 3, N 1 P 23
- 3 Saleem M, Kadri M, Agrawal R.C // Phys Stat Sol (a) 1987 Vol 99, N 1 P 91
- 4 Saleem M, Halim S.B, Agrawal R.C // Phys Stat Sol (a) 1987 Vol 102, N 1 P K29
- 5 Власов Ю Г, Ермоленко Ю Е, Глазунов С В, Колодников В В // Электрохимия 1985 Т 21, № 8 С 1113
- 6 Власов Ю Г, Ермоленко Ю Е, Глазунов С В и др // Электрохимия 1988 Т 24, № 6 С 837
- 7 Кеженис А П, Ермоленко Ю Е, Глазунов С В и др // Физ тв тела 1985 Т 27, № 2 С 538
- 8 Кеженис А П, Самуленис В И, Микученис В Ф и др // Физ тв тела. 1986 Т 28, № 6 С 1900
- 9 Ravi B G, Ramasamy S, Baskaran N // J Mat Sci Lett 1993 Vol 12, N 7 P 464

1.6. Другие серебропроводящие ионные проводники

1.6.1. Ag⁺-β и β''-глиноземы. Как известно, натрийпроводящий β-глинозем является одним из самых изученных ТЭЛ. В слоистой структуре Na-β—Al₂O₃ катионы натрия могут быть легко замещены на различные типы катионов, в том числе и на Ag⁺ [1]. Получаемое в результате соединение имеет высокую ионную проводимость (σ(298 К) = 6,7·10⁻³ Ом⁻¹ см⁻¹), обусловленную переносом ионов серебра. Монокристаллы Ag⁺-β''-Al₂O₃ имеют проводимость σ(298 К) = 4·10⁻³ Ом⁻¹·см⁻¹, сравнимую с проводимостью Na-β-глинозема [2, 3].

1.6.2. Фосфаты и силикаты серебра. Ортофосфат серебра Ag₃PO₄ при температурах выше 770–790 К имеет высокотемпературную α-модификацию [4–6], которая является высокопроводящей. Проводимость составляет приблизительно 10⁻² Ом⁻¹·см⁻¹ при 600 К и 2·10⁻¹ Ом⁻¹ см⁻¹ при 900 К. Отметим, что энергия активации проводимости высокотемпературной фазы (0,69 эВ) выше, чем для низкотемпературной (0,28 эВ). Такое поведение не характерно для большинства ТЭЛ

Двойные ортофосфаты натрия (рубидия) и серебра AgNa₂PO₄ и Ag₅Rb(PO₄)₂ также имеют [8, 9] высокую проводимость: σ(253 К) = 1·10⁻³ Ом⁻¹ см⁻¹. Электропроводность Ag₄P₂O₇ достигает приблизительно 10⁻³ Ом⁻¹·см⁻¹ в проводящей фазе (T > 350°C) [9].

Фосфаты со структурой типа NASICON были изучены в [10–12]. Проводимость силикофосфата Ag₃Zr₂Si₂PO₁₂, полученного [10] из Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ с помощью ионного обмена в расплаве AgNO₃, равна 1,6·10⁻² Ом⁻¹·см⁻¹ при 600 К. Для твердого раствора Ag_{1+x}Ti_{2-x}Sc_x(PO₄)₃ (0 < x < 2) максимум электропроводности (σ(600 К) = 8·10⁻² Ом⁻¹·см⁻¹) наблюдался [11] для состава с x = 1,6. Твердые растворы Ag_{1+x}Ti_{2-x}M_x(PO₄)₃ (где M = Fe, Sc) имеют максимальные значения проводимости σ = 1,8·10⁻² Ом⁻¹·см⁻¹ для M = Sc и σ = 10⁻³ Ом⁻¹·см⁻¹ для M = Fe при 600 К [12], в то время как AgTi_{2-x}Zr_x(PO₄)₃ при 600 К показывают невысокие значения σ ~ 1·10⁻⁶ Ом⁻¹·см⁻¹ [12].

Сульфат серебра Ag₂SO₄ при T > 416°C имеет высокотемпературную высокопроводящую гексагональную α-модификацию с проводимостью σ ≈ 2,5·10⁻³ Ом⁻¹·см⁻¹ при 450°C; в низкотемпературной ромбической фазе σ ≈ 2·10⁻⁵ Ом⁻¹·см⁻¹ при 300°C [13–15]. Частичное замещение катионов серебра на одно- и двухвалентные катионы приводит к возрастанию проводимости [14, 15]. Исследование влияния давления на электропроводность Ag₂SO₄ [16] позволило установить, что в α-фазе давление слабо сказывается на величине σ и энергии активации электропроводности, а активационный объем существенно возрастает с повышением температуры.

Для силикатов $\text{Ag}_2\text{ZnSiO}_4$ и $\text{Ag}_2\text{BeSiO}_4$ характерны высокие значения σ : $\sigma(600 \text{ K}) = 5,4 \cdot 10^{-5}$ и $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно [17].

1.6.3. Тройные сульфиды серебра. Вада с соавторами [18–24] синтезировал и изучил структуру и электропроводность новых тройных сульфидов серебра $\text{Ag}_\alpha\text{M}^{\alpha\beta}\text{S}_\gamma$ с $\alpha + \beta = 2\gamma$, $\alpha \geq \beta$, $\gamma = 3$ и 8. Для Ag_2HfS_3 ионная проводимость $\sigma(295 \text{ K}) = 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, в то время как электронная проводимость примерно на 3 порядка меньше [18]. $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ и $\text{Ag}_{3,8}\text{SnS}_8$ являются смешанными ионно-электронными проводниками, с числами переноса по серебру $t_{\text{Ag}^+} = 0,2$ в диапазоне температур 300–400 К [19, 20].

$\text{Ag}_2\text{P}_3\text{I}_2$ имеет ионную проводимость $\sigma = 6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре и $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 413 К [25].

AgBO_2 , $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ и $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ также преимущественно серебропроводящие материалы [26]. Ионная проводимость обнаружена в AgSCN , AgOCN , AgSeCN [27, 28]. Укажем и на существование ионной проводимости, обусловленной переносом Ag^+ , в слоистых перовскитах AgLaTiO_4 , AgEuTiO_4 [29].

В $\text{Ag}_2\text{VP}_2\text{O}_8$ ионная проводимость составляет [30] $\sigma = 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 558 К.

Для слоистого соединения $(\text{LaO})\text{AgS}$ катионная проводимость изменяется от 10^{-3} до $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в температурном диапазоне 25–250°C [31, 32].

Особо отметим синтез гибридной структуры $\text{Ag}_x\text{I}_y\text{Bi}_z\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($0,76 < x < 1,17$; $n = 1,2,3$), сочетающей суперионные и сверхпроводящие свойства [33].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Whittingham M S, Huggins R A // J Electrochem Soc 1971 Vol 118, N 1 P 1
- 2 Briant J L, Farrington G C // J Solid State Chem 1980 Vol 33 P 385
- 3 Brophy J // J Appl Phys 1987 Vol 61, N 2 P 581
- 4 Соколова И Д, Лазарев В Б, Сохлаков А И и др // Докл АН СССР 1975 Т 221, № 5 С 1126
- 5 Делимарский Ю И, Полищук А Ф // Укр хим журн 1975 Т 41, № 10 С 1011
- 6 Deschizeaux-Cheruy M N, Aubert J J, Joubert J C е и // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 2 P 171
- 7 Newsam J M, Cheetham A K, Tofiel B C // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 1 P 81
- 8 Соколова И Д, Ганина Н В, Маркина И Б, Шарпата Г А // Изв АН СССР Неорг материалы 1980 Т 16, № 8 С 1500
- 9 Yamada T, Koizumi H // J Cryst Growth 1983 Vol 64, N 3 P 558
- 10 Sadaoka Y, Matsuguchi M, Sakai Y // J Mat Sci Lett 1990 Vol 9, N 9 P 1028
- 11 Couturier J C, Angenault J, Quarton M // Mat Sci Eugen 1990 Vol B7, N 3 P 215
- 12 Couturier J C, Angenault J, Quarton M // Mat Res Bull 1991 Vol 26 P 1009
- 13 Singh K, Bhoga S S // Solid State Chem 1992 Vol 97 P 141
- 14 Singh K, Anwane S W, Bhoga S S // Solid State Ionics 1996 Vol 86/88 P 187
- 15 Singh K, Bhoga S S // Phys Stat. Sol (a) 1998 Vol 168 P 367
- 16 Secco E A, Secco R A // Solid State Ionics 1996 Vol 86/88 P 147
- 17 Vaivars G, Grims J, Horlm J // Solid State Ionics 1995 Vol 78, N 3/4 P 259
- 18 Wada H, Amiel O, Sato A // Solid State Ionics 1995 Vol 79 P 129
- 19 Amiel O, Wada H // J Solid State Chem 1995 Vol 115, N 1 P 112
- 20 Amiel O, Frankel D C, Wada H // J Solid State Chem 1995 Vol 116, N 2 P 409
- 21 Onoda M, Wada H, Ishii M // Solid State Ionics 1996 Vol 86/88 P 217
- 22 Onoda M, Wada H, Tansho M, Ishii M // J Alloys and Compounds 1997 Vol 262/263 P 39
- 23 Onoda M, Tansho M, Wada H, Ishii M // Solid State Ionics 1997 Vol 93 P 297
- 24 Onoda M, Wada H, Tansho M, Ishii M // Solid State Ionics 1998 Vol 113/115 P 515
- 25 Moller M H, Jeuschko W // J Solid State Chem 1986 Vol 65, N 2 P 178
- 26 Kohler B U, Jonson M, Weppner W // J Solid State Chem 1985 Vol 57, N 2 P 227
- 27 Tennakone K, Ariyasinha W M // J Chem Phys 1980 Vol 75, N 5 P 3435
- 28 Rietman E A // J Mat Sci Lett 1985 Vol 4, N 5 P 542
- 29 Toda K, Kurita S, Sato M // Solid State Ionics 1995 Vol 81, N 3 P 267
- 30 Dardouh A, Veiga M L, Pico C // J Solid State Chem 1997 Vol 130, N 1 P 28
- 31 Pallazzi M, Carcaly C, Flahaut J // J Solid State Chem 1980 Vol 35, N 2 P 150

1.7. Стеклообразные суперионные проводники

К настоящему времени среди некристаллических твердых тел найдено большое число ионных проводников с подвижными катионами серебра. Такие материалы нетрудно синтезировать, они стабильны при обычных условиях и обладают высокой проводимостью. Наибольшее число изученных проводников относится к системам на основе иодистого серебра: $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{M}_m\text{O}_n$, где M_mO_n — оксиды В, Si, Ge, P, V, As, Cr, Se, Mo (рис. IV.1.7.1) [1–6].

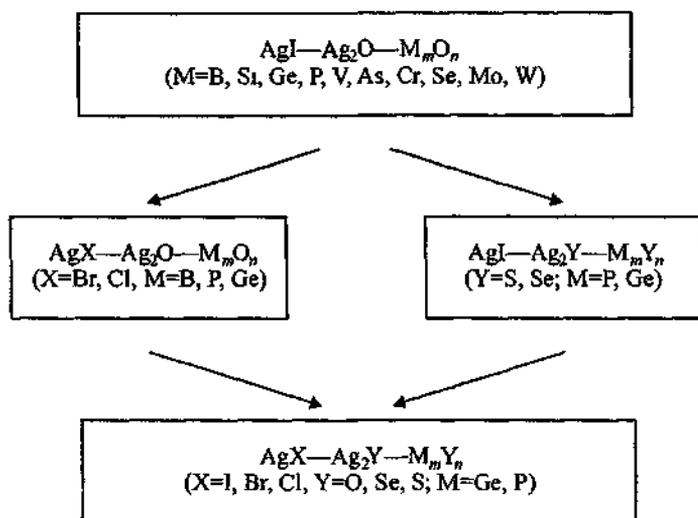


Рис IV 171 Различные системы стеклообразных суперионных проводников

Дальнейший поиск новых материалов шел в направлениях замещений анионов иода или кислорода, а также при одновременном их замещении другими галогенами или сложными кислородными группами. Например, можно говорить о целом семействе стекол на основе AgPO_3 . В настоящее время активный поиск ведется среди более сложных систем.

1.7.1. Система $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{MoO}_3$. По аналогии с синтезом кристаллических проводников на основе AgI первые работы по получению аморфных проводников основывались на идеях замещения анионов иода сложными оксоанионами в системах $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{M}_m\text{O}_n$, в которых стабилизация разупорядоченной подрешетки серебра происходила за счет закалки расплава [7–10]. Однако, как было показано [11, 12], нет разницы в характеристиках образцов, полученных или в квазибинарных системах $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{M}_m\text{O}_n$ или в тройных системах $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{M}_m\text{O}_n$. Каждый из компонентов играет свою роль: AgI—СИП, поставщик потенциально подвижных ионов Ag^+ , Ag_2O — стекломодификатор и M_mO_n — стеклообразователь. Концентрационная зависимость проводимости для разреза $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ [13] показана на рис. IV.1.7.2; стекла образуются в системе с содержанием 25–40 мол % Ag_2MoO_4 . Максимальное значение σ для прозрачных желтоватых стекол состава $0,75 \text{ AgI}-0,25 \text{ Ag}_2\text{MoO}_4$ составляет $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 298 К (по данным [14] $\sigma = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и по данным [15] — $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Вплоть до температуры стеклования ($T_g = 321 \text{ К}$) проводимость опи-

сывается уравнением Аррениуса с величиной энергии активации 0,2 эВ. Для стекол разных

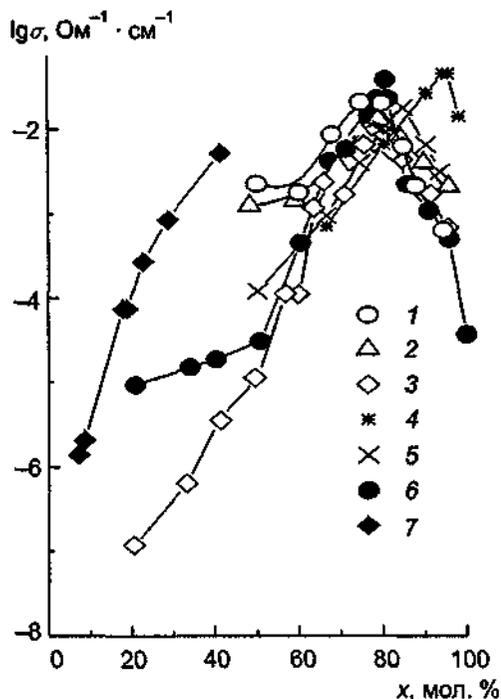


Рис. IV.1.7.2. Концентрационные зависимости проводимости систем.

1 — $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ по данным [13]; 2 — $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ по данным [42]; 3 — $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по данным [48]; 4 — $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7$, поликристаллические смеси, по данным [51]; 5 — $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7$, стеклообразные образцы, полученные быстрой закалкой, по данным [51]; 6 — $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ по данным [79]; 7 — $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_2$ по данным [133]

составов данные по электропроводности [16] приведены в таблице. Изучение термоЭДС стекол системы $x\text{AgI}-(1-x)\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ [17, 18] дало следующие значения теплот переноса (в диапазоне 220–300 К): $Q^* = 0,035, 0,065$ и $0,052$ эВ для $x = 0,75, 0,667$ и $0,571$ соответственно. Они существенно меньше соответствующих величин энергий активации проводимости $E_\sigma = 0,17, 0,24$ и $0,29$ эВ. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС для стекла состава $0,75\text{AgI}-0,25\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ показана на рис. IV.1.7.3 [15]. В интервале температур от 200 до 300 К $Q^* = 0,35$ эВ. При $165 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ наблюдается резкое увеличение Q , а при $T < 165 \text{ K}$ провести измерения не удастся из-за помех, связанных с очень большим сопротивлением образца.

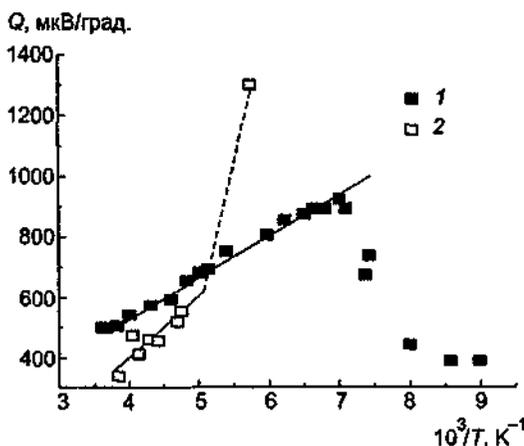


Рис IV.1.7.3 Температурная зависимость коэффициента термоЭДС стекол.

1 — $80\text{AgI} \cdot 20\text{Ag}_3\text{AsO}_4$; 2 — $85\text{AgI} \cdot \text{Ag}_2\text{MoO}_4$ [15].

Коэффициент диффузии серебра был измерен для состава $0,75\text{AgI}-0,25\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ только при одной температуре: при 22°C величина $D_{\text{Ag}}^* = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ [19]. Считая, что в движении участвуют только ионы серебра из AgI (т.е. $N_{\text{Ag}^+} = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{см}^3$), был рассчитан [19] коэффициент Хейвена: $H_R = 0,36 < 1$, что, возможно, свидетельствует о кооперативном характере проводимости.

Частотные зависимости проводимости проявляются в низкотемпературной области ($T < 200 \text{ K}$) и описываются в рамках модели универсального отклика [16, 20, 21]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_b(0) + \sigma(0) (i\omega\tau_c)^n + i\omega\epsilon_\infty.$$

Здесь $\sigma_b(0)$ — объемная проводимость, ϵ_∞ — частотно-независимая диэлектрическая проницаемость, τ_c — характеристическое время релаксации при переходе от колебательного к трансляционному движению подвижных катионов серебра.

Измерения проводимости в СВЧ диапазоне на частоте 10 ГГц [22] дают значения энергии активации $E = 0,09-0,1 \text{ эВ}$, примерно в 2 раза меньше величин E_a , полученных при измерениях на постоянном токе.

Исследования σ при разных давлениях [23–25] позволили определить активационные объемы для миграции Ag^+ , которые составляют по данным Хатчинсона [25] $2,76, 2,21$ и $2,16 \text{ см}^3/\text{моль}$ для составов $40\text{AgI}:30\text{Ag}_2\text{O}:30\text{MoO}_3$, $50\text{AgI}:25\text{Ag}_2\text{O}:25\text{MoO}_3$ и $60\text{AgI}:20\text{Ag}_2\text{O}:20\text{MoO}_3$ соответственно, а по данным Оямы и Кавамуры [26] — $2,86$ и $2,15 \text{ см}^3/\text{моль}$ для составов $70\text{AgI}-30\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ и $75\text{AgI}-25\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ соответственно. Увеличение давления вызывает уменьшение проводимости [25, 26], хотя по данным [22, 23] наблюдается пик проводимости при 10 кбар , что, однако, не подтверждается детальными измерениями Хатчинсона с соавторами.

Динамика катионной мобильной подсистемы была изучена методами ИК-спектроскопии [27–29], ЯМР [30–32], квазиупругого рассеяния света [33]. Полученные результаты наряду со структурными данными [34–36] приводят к двум основным моделям, описывающим ионный транспорт.

Одна из них основана на предположении существования микродоменов или кластеров (размерами $50-100 \text{ \AA}$) в матрице стекла [9, 14, 24]. Кластеры состоят из иодистого серебра в виде стабилизированной α -фазы, и движение ионов серебра определяется образованием проводящих каналов вдоль кластеров. Такая модель предполагает наличие по крайней мере двух различных типов позиций для Ag: серебро в позициях первого типа находится в иодном окружении, в то время как вокруг позиций второго типа находятся в основном кислородные атомы. В рамках второй модели предполагается, что иодистое серебро распределено по всей матрице [30, 31], т.е. серебро распределено по позициям с усредненным атомным окружением. К настоящему времени нет однозначных доказательств в пользу той или иной модели. Тем не менее анализ спектров неупругого рассеяния света [33] позволил найти энергию активации перескоков Ag^+ , величина которой ($E_a = 0,1 \text{ эВ}$) согласуется с энергией активации проводимости α -AgI. Эти результаты свидетельствуют в пользу кластерной модели стекол в системе $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{MoO}_3$. Анализ диэлектрических спектров стекол в температурном диапазоне $77-300 \text{ K}$ [37], а также данные по поглощению и измерению скорости продольных ультразвуковых волн [38] подтверждают существование двух различных релаксационных процессов.

В то же время структурные исследования стекол состава $0,6\text{AgI}-0,2\text{Ag}_2\text{O}-0,2\text{MoO}_3$ методами EXAFS, XANES и рентгенодифракционного эксперимента [35, 36] показали, что структуру стекла можно представить в виде трехмерной сетки из октаэдров стеклообразователя MoO_6 , которые соединены по вершинам так, что образуют каналы. Ионы Ag^+ и I диспергированы в матрице, но кластеров из AgI найдено не было. Из анализа типов связей ка-

тионов серебра следует, что существует три типа Ag^+ : сильно связанные с сеткой, слабо связанные с сеткой и катионы, окруженные ионами иода. Именно последний тип катионов серебра является подвижным.

Высокопроводящие составы были обнаружены [39] в системе с частичным замещением $I \rightarrow Cl$: для состава $(0,75AgI:0,25AgCl)_{0,5}(Ag_2O:MoO_3)_{0,4}$ $\sigma = 6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 27°C .

1.7.2. Системы $AgI-Ag_2O-As_2O_3$ или $AgI-Ag_2O-As_2O_5$. Тройная система $AgI-Ag_2O-As_2O_3$ или $AgI-Ag_2O-As_2O_5$ может рассматриваться как квазибинарная система $AgI-Ag_3AsO_4$. Высокая ионная проводимость в ней была обнаружена Скрозати с соавторами [8, 10] и исследована в [40–42]. Отметим, что проводимость стекол выше проводимости кристаллических образцов такого же состава, а максимальное значение $\sigma = 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 К отвечает составу с 80 мол.% AgI (рис. IV.1.7.2) (электронная проводимость при этом намного ниже: $\sigma_{el} = 1,62 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Стекло состава $0,8AgI-0,2Ag_3AsO_4$, по данным Иванова-Шица [15], — красное, быстро темнеет на свету. При 300 К $\sigma = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, и энергия активации проводимости $E_{\sigma T} = 0,32 \text{ эВ}$ ($293 \text{ K} < T < 328 \text{ K}$). В широком интервале температур зависимость $\sigma(T)$ уже не отвечает соотношению Аррениуса, а описывается уравнением типа Фогеля—Таммана—Фулчера [41]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-B/(T-T_0)],$$

где σ_0 , B и T_0 — эмпирические параметры, не зависящие от температуры.

Стеклообразные материалы существуют только для составов с содержанием $40 < x < 66,67$ мол.% AgI в системе $xAgI-(1-x)(yAg_2O-zAs_2O_3)$ и $35 < x < 66,67$ мол.% AgI в системе $xAgI-(1-x)(yAg_2O-zAs_2O_5)$ и $0,20 < (z/y) < 3,0$ [42]. Проводимость оптимальных составов (в мол.%) $66,67 AgI-16,67 Ag_2O-16,67 As_2O_3$ и $66,67 AgI-22,22 Ag_2O-11,11 As_2O_5$ составляет $2 \cdot 10^{-2}$ и $1,86 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 298 К соответственно.

На рис. IV.1.7.3 показана температурная зависимость коэффициента термоЭДС стекла $0,8AgI-0,2Ag_3AsO_4$ [15]. В области температур от 300 до 140 К наблюдается рост Θ с понижением T , а затем коэффициент термоЭДС падает. Отметим, что резкое изменение Θ происходит при более низких температурах, чем это наблюдалось в образцах с частичной кристаллизацией (см. гл. IV, раздел 1.2). Найденная величина $Q^* = 0,25 \text{ эВ}$ меньше $E_{\sigma T} = 0,32 \text{ эВ}$, что, вероятно, указывает на кооперативный характер движения катионов серебра в стеклообразном СИП.

Теплоемкость $Ag_7I_4AsO_4$ была измерена Финлейсоном с соавторами [44].

1.7.3. Система $AgI-Ag_2WO_4$. Для этой системы были изучены транспортные свойства наиболее проводящего состава $4AgI-Ag_2WO_4$: проводимость [45, 46] и диффузия [19, 47] (см. таблицу). Коэффициент корреляции $H_R = D^*/D_\sigma = 0,26$ и не зависит от температуры, т.е. можно говорить о предполагаемом кооперативном движении катионов серебра.

1.7.4. Система $AgI-Ag_2Cr_2O_7$. В системе $AgI-Ag_2Cr_2O_7$ Кувано и Като обнаружили [48], что при содержании 20–45 мол.% $Ag_2Cr_2O_7$ образуются стекла ($T_g \approx 333 \text{ K}$). Наивысшее значение проводимости $\sigma = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при комнатной температуре) отвечает составу с 80 мол.% AgI (см. рис. IV.1.7.2) [10, 48]. Стекла с лучшей стабильностью были получены [49] для системы, в которой часть иодистого серебра была замещена хлористым серебром: состав $[0,75AgI:0,25AgCl]_{0,75}[Ag_2O:CrO_3]$ имеет $\sigma = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. Структурные исследования (методом EXAFS) были проведены [50] для состава $(AgI)_{0,5}(Ag_2O)_{0,2}(CrO_3)_{0,3}$ с проводимостью $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. Полученные данные указывают на отсутствие AgI -кластеров в изучаемом стекле.

1.7.5. Система $AgI-Ag_2O-P_2O_5$. Рассматриваемая тройная система может быть преобразована в две квазибинарные системы: $AgI-Ag_4P_2O_7$ ($Ag_4P_2O_7 = 2Ag_2O + P_2O_5$) и $AgI-AgPO_3$ ($AgPO_3 = 0,5Ag_2O + 0,5P_2O_5$).

Первые исследования стеклообразных фаз в системе $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, осуществленные Кувано с соавторами [51] и Минами с соавторами [52], указали на существование композиций с проводимостью $10^{-3}-10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре (см. рис. IV.1.7.2). В системе $x(\text{AgI})-(1-x)(2\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5)$ аморфная фаза образуется в диапазоне $65 < x < 80$ мол. % [52], а температура стеклования составляет 430–440 К [52]. Стеклообразные фазы в системе $x(\text{AgI})-0,5(1-x)(\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5)$ наблюдались в большем интервале концентраций AgI : $0 < x < 0,5$ [53, 54] с очень низкой температурой стеклования 355–416 К [55, 56].

Подвижность носителей (u_n) была определена из измерений эффекта Холла [57]: в системе $x(\text{AgI})-0,5(1-x)(\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5)$ u_n не зависит от x и составляет $(6 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 298 К. Независимость подвижности ионных носителей от числа носителей согласуется с теорией “слабых электролитов”. Отметим, что полученные значения u_n существенно выше значений подвижности, найденных Течезом [58] из анализа данных по рассеянию нейтронов ($u = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 298 К). Процессы диэлектрической [56, 59] и механической релаксации [59, 60], а также поглощения ультразвука [61, 62] свидетельствуют о существенной роли подвижных катионов серебра.

Большое количество работ было посвящено выяснению структурных особенностей синтезированных стекол в системе $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. Для этого использовали методы рентгеновской дифракции и EXAFS [63–65], нейтронной дифракции и нейтронного рассеяния [66–68], рассеяния света [29, 69–73], ЯМР [74, 75]. Знание локальной организации структуры стекол необходимо для построения моделей, объясняющих высокую ионную проводимость стекол. Как было показано [52, 69, 74, 75], образование структурных единиц в образцах зависит от соотношения $a = \text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$: при $a = 1$ (т.е. для системы $\text{AgI}-\text{AgPO}_3$) в стеклах зафиксированы только Ag^+ , Γ^- и PO_4^{3-} -ионы, в то время как при $a = 2$ (т.е. для системы $\text{AgI}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$) — Ag^+ , Γ^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -ионы. В кластерной модели считается, что строение стекла системы $\text{AgI}-\text{AgPO}_3$ основано на структуре AgPO_3 стекла, т.е. стекла содержат длинные цепи, построенные из PO_4 -тетраэдров. Тетраэдры имеют две общие вершины (мостиковые кислородные атомы) и две вершины свободные (немостиковые атомы кислорода). Ионы серебра соединяют эти цепи через немостиковые атомы кислорода. Введение иодистого серебра не изменяет имеющиеся цепи, а приводит к образованию микрокластеров в пустотах между цепями. Похожая модель была предложена [76] на основе прецизионных исследований теплоемкости (при $13 \text{ К} < T < 400 \text{ К}$) и диэлектрических измерений (при $80 \text{ К} < T < 400 \text{ К}$). Общее представление о структуре стекол $(\text{AgI})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ дано на рис. IV.1.7.4. Другая структурная модель основана на представлении о том [65], что допирование стекол иодистым серебром приводит к увеличению “свободного объема”, доступного для движения Ag^+ .

В пользу кластерной модели свидетельствуют следующие результаты: радиальная функция распределения стекла состава $(\text{AgI})_{0,5}(\text{AgPO}_3)_{0,5}$ является простой суперпозицией соответствующих функций распределения для стекла AgPO_3 и $\alpha\text{-AgI}$ [67]; существование в спектрах рассеяния света (рамановское и бриллюэновское рассеяние) активных мод, соответствующих модам, наблюдаемым в AgI [70–72]. В рамках кластерной модели также обсуждались работы по изучению диэлектрических потерь [56] и концентрационной зависимости σ [78]. Если проводимость связана с введением в (плохопроводящую) матрицу (AgPO_3) проводящего компонента (AgI), то возможно использовать перколяционную модель: с увеличением x в системе $(\text{AgI})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ число микродоменов увеличивается, и в точке порога перколяции (x_c) образуется связанная сетка проводящих микродоменов (кластеров $\alpha\text{-AgI}$), что приводит к резкому возрастанию проводимости. При этом

$$\sigma(x)/\sigma_0 \sim (x-x_c)^n,$$

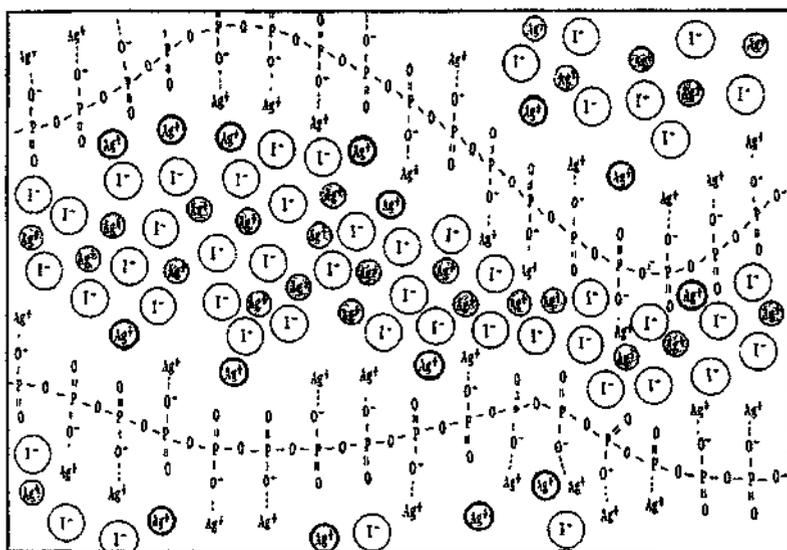


Рис IV174 Схематическое двумерное представление структуры стекол системы $x\text{AgI}-(1-x)\text{AgPO}_3$

Ионы серебра находятся в трех позициях --- Ag^+ -ионы, связанные с немостиковыми ионами кислорода, \ominus — Ag^+ -ионы, окруженные только ионами иода, \circ — Ag^+ -ионы, взаимодействующие с PO_4 -единицами и ионами иода.

где σ_0 — проводимость для $x = 1$, μ — критический индекс, x — объемная доля кластеров. Такая зависимость показана на рис. IV.1.7.5 [78] с $x_c = 0,3$ и $\mu = 3,3$.

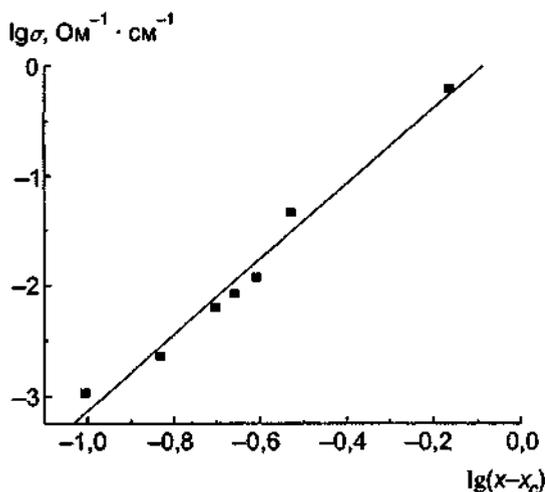


Рис IV175 Проводимость системы $x\text{AgI}-(1-x)\text{AgPO}_3$ в зависимости от концентрации $(x-x_c)$, где $x_c = 0,3$ [78]

Согласно модели слабого электролита стекла можно рассматривать как раствор с растворенным AgI , причем растворенное вещество однородно распределено по всему объему. Растворенное вещество диссоциирует, и свободные ионы Ag^+ могут двигаться по объему

стекла. Концентрация подвижных частиц при этом не очень велика. Введенное иодистое серебро не изменяет вязь PO_4 -тетраэдрических цепей, а внедряется в эту постройку. При этом увеличивается "свободный объем", доступный для катионов Ag^+ , что и приводит к возрастанию проводимости. Прецизионные рентгеновские и нейтронные структурные исследования [65] не обнаружили доказательств существования микрофаз со структурой $\alpha\text{-AgI}$. Наоборот, было найдено, что большинство Ag^+ окружено как ионами Г, так и O^{2-} . Таким образом, локальная структура стекла имеет вид, показанный на рис. IV.1.7.6; такая картина была получена на основе расчетов методом МК [65].

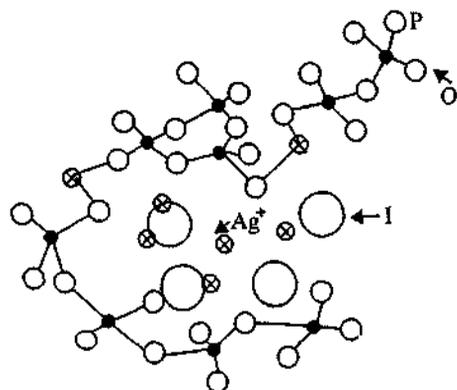


Рис IV 176 Структура стекла системы $\text{AgI}-\text{AgPO}_3$ [65]

1.7.6. Система $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$. Высокая ионная проводимость стекол системы $\text{AgI}-(\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5)$ была обнаружена Чиоделли с соавторами [79, 80]: максимальное значение $\sigma = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре отвечает составу с 79 мол.% AgI (см. рис. IV.1.7.2). Электронная проводимость — менее $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для всех составов. Аморфные фазы существуют при содержании AgI от 10 до 80 мол.%, а температура стеклования достаточно высока по сравнению с другими стеклами на основе AgI и лежит в диапазоне 400–600 К [80–82]. Различные способы приготовления массивных стекол с концентрацией от 50 до 75 мол.% AgI были использованы в работе [83]. Варьирование соотношения $\text{Ag}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ не приводит к увеличению электропроводности по сравнению с $\text{Ag}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5 = 1$ [81].

Диффузионные эксперименты, проведенные с применением радиоактивных меток для состава $0,8\text{AgI} \cdot 0,2(\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5)$ [19], дали следующее соотношение для температурной зависимости коэффициента диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$):

$$D_{\text{Ag}}^* = 9,1 \cdot 10^{-6} \exp(-0,06/kT)$$

$$(D_{\text{Ag}}^* = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с при } 500 \text{ К}).$$

Коэффициент Хейвена, рассчитанный в предположении, что только катионы серебра из AgI ($N_{\text{Ag}^+} = 2,95 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{см}^3$) участвуют в диффузии, равен (при 22°C): $H_R = 0,26 < 1$. Мартином с соавторами [27] коэффициент диффузии был найден из данных по ЯМР: для стекла состава $0,65\text{AgI} \cdot 0,35(\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5)$ величина $D_{\text{Ag}^+}^*$ составляла $4 \cdot 10^{-7}$, $8 \cdot 10^{-7}$ и $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ при 499, 541 и 582 К соответственно.

В диапазоне температур 320–500 К из температурной зависимости коэффициента термоЭДС образца $(\text{AgI})_{0,79}(\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5)_{0,21}$ была найдена [84] теплота переноса ($Q^* = 0,29 \text{ эВ}$), которая несколько меньше энергии активации проводимости ($E_\sigma = 0,45 \text{ эВ}$). Для образца состава $0,7\text{AgI} \cdot 0,3(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5)$ теплота переноса $Q^* = 0,17 \text{ эВ}$ почти не отличается от энергии активации проводимости ($E_\sigma = 0,18 \text{ эВ}$) [85].

Для определения структуры (в том числе локального окружения ионов серебра) были использованы не только прямые структурные методы (рентгеновская дифракция [86, 87]), но и спектроскопические методы (рассеяние света [81, 88–98], неупругое рассеяние нейтронов [94, 95], ЯМР [27, 88,99–102], ЯКР [103]).

Как известно [66, 104], добавление оксида серебра в решетку V_2O_5 модифицирует последнюю, которая может рассматриваться как трехмерная сетка из V_2O_5 — VO_4 -групп, в зависимости от локального соотношения $n = \text{V}_2\text{O}_5/\text{Ag}_2\text{O}$. Для $n > 2$ каждая молекула Ag_2O преобразует две единицы VO_3 в две тетраэдрические единицы VO_4 (рис. IV.1.7.7,а). Все атомы кислорода участвуют в связях с бором, т.е. являются мостиковыми, а свободных (не связанных) атомов кислорода нет. При $1 < n < 2$ происходит реакция, показанная на рис. IV.1.7.7,б. При этом наблюдается уменьшение ковалентных связей и возникают не связанные атомы кислорода в VO_3 -группах. Ниже $n < 1/3$ стекла не образуются даже при высоких концентрациях AgI .

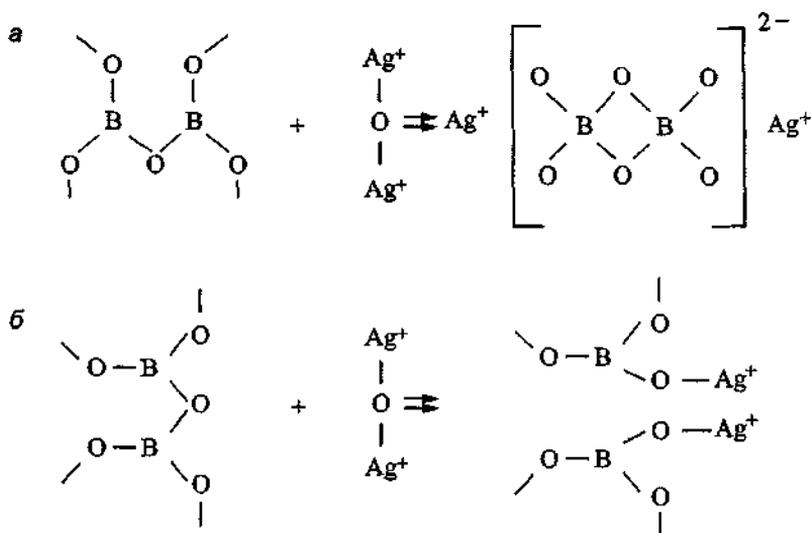


Рис. IV.1.7.7. Образование трехмерной сетки в системе Ag_2O — V_2O_5 .
 $n = \text{V}_2\text{O}_5/\text{Ag}_2\text{O}$: а — $n \geq 2$, б — $1 < n < 2$.

Введение иодистого серебра в матрицу $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ не изменяет топологическое строение матрицы $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, а приводит [88, 90–92, 104] к формированию связанных тетраэдров AgI , как показано на рис. IV.1.7.8. Такая связь обуславливает ионную проводимость за счет Ag^+ , которые двигаются по “путям диффузии” через доступные позиции в искаженной матрице AgI . Таким образом, в стеклах $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_2\text{O} \cdot n\text{V}_2\text{O}_5)_{1-x}$ существует “аморфная фаза” иодистого серебра [105]. В ней нет никакого упорядочения анионов Γ , как в α - AgI , т.е. образование упорядоченных кристаллических микродоменов не происходит. Аморфная структура зависит от концентрации AgI [106]. Появление кластеров из связанных и искаженных тетраэдров конечного размера можно описать в рамках фрактального подхода [91, 93–95].

Процессы электрической и механической релаксации при температурах ниже температуры стеклования рассмотрены Фонтана с соавторами [107] и Карини с соавторами [108–112]. Упругие свойства обсуждались в [113, 114]. Измерения теплоемкости стекол $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$ и $(\text{AgI})_{0,5}(\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5)_{0,5}$ в температурном диапазоне от 15 до 300 К [115] пока-

зывают, что AgI не привносит значительных изменений в сетку стеклообразной матрицы $\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$.

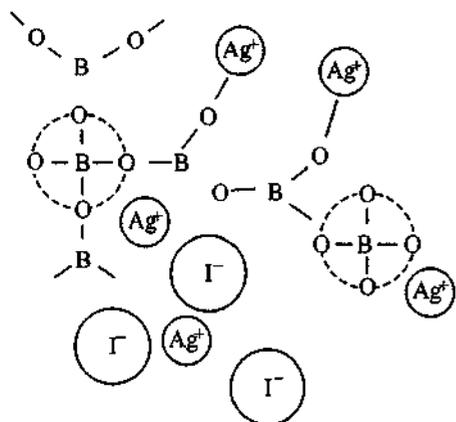


Рис. IV.1.7.8. Структурная модель стекол $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [104].

Предложенные структурные модели подразумевают существование по крайней мере двух различных типов Ag^+ , один из которых присутствует в чистой стекольной матрице $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, а второй связан с введением в матрицу AgI. Иными словами, ионы серебра имеют разное ближайшее окружение: для первого типа характерно наличие ковалентных связей с кислородом, а для второго — ионных связей с иодом. Второй тип Ag^+ более подвижен и определяет характер проводимости стекла в целом.

Не прекращается полемика относительно микроскопической картины движения катионов серебра. Согласно одному подходу, стекла являются гомогенными средами (по крайней мере, на уровне разрешения в несколько атомных расстояний) и перескоки ионов происходят по доступным позициям в иммобильной разупорядоченной решетке. В рамках второго подхода считается, что стекла являются негомогенными, т.е. имеются включения размерами 10–100 Å и проводимость носит перколяционный характер в $\alpha\text{-AgI}$ кластерах. В настоящее время предложена модель связанных маленьких (около 8–10 Å) доменов из искаженных $-\text{Ag}-\text{I}-\text{Ag}-\text{I}-$ структурных единиц, которые обеспечивают пути проводимости для Ag^+ -ионов.

Данные ЯМР исследований [88, 100] указывают на существование лишь одной линии в спектрах ^{109}Ag в диапазоне 150–440 К (в противоположность результатам [27]). Таким образом, в стеклах присутствует лишь один тип Ag^+ и нет различия (в динамическом смысле) между катионами серебра с разной координацией. Исследование спин-решеточной релаксации ^{11}B [101] указывает на реориентацию BO_4 -групп, причем энергия активации релаксации (${}^{\text{B}}E_a$) меньше энергии активации проводимости (E_a) и энергии активации спин-решеточной релаксации серебряной подсистемы (${}^{\text{Ag}}E_a$) (величины энергий активации для стекла $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x = 0,65$) составляют $E_a = 0,25$, ${}^{\text{B}}E_a = 0,17$ и ${}^{\text{Ag}}E_a = 0,08$ эВ). Однако энергия активации проводимости равна сумме ${}^{\text{B}}E_a$ и ${}^{\text{Ag}}E_a$, т.е. диффузия серебра является результатом двух связанных процессов: локального движения серебра с одновременным ориентационным движением BO_4 -групп.

Наконец отметим, что в боратных стеклах с большой концентрацией как модификатора Ag_2O (т.е. приблизительно $3\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 = \text{Ag}_3\text{BO}_3$), так и иодистого серебра (свыше 80 мол.%), как было показано с помощью рентгеновского анализа [116–120] и измерений теплоемкости [118–120], существуют, даже при комнатных температурах, отдельные кристал-

литы со структурой α -AgI. Таким образом, высокотемпературная фаза α -AgI может быть стабилизирована быстрой закалкой в некристаллической матрице [121], причем на микроструктуру получающихся стекол важную роль оказывает тепловая обработка образцов [122–124].

1.7.7. Система $AgI-Ag_2O-V_2O_5$. Рассматриваемая тройная система может быть преобразована в две квазибинарные системы: $AgI-Ag_3VO_4$ ($Ag_3VO_4 = 1,5Ag_2O + 0,5V_2O_5$) и $AgI-AgVO_3$ ($AgVO_3 = 0,5Ag_2O + 0,5V_2O_5$).

В системе $AgI-Ag_2O-V_2O_5$ высокопроводящие непрозрачные стекла черного цвета, синтезированные впервые в 1981 г. Ивановым-Шицем с соавторами [15], имели состав $0,75AgI-0,25Ag_3VO_4$ и показывали $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 К.

В системе $xAgI-(1-x)AgVO_3$ наибольшая проводимость была получена [125] для состава с $x = 0,65$: $\sigma = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 294 К [126–129]. На рис. IV.1.7.9 показаны результаты измерений коэффициента термоЭДС для образцов $3AgI \cdot Ag_3VO_4$, не подвергавшихся отжигу, и с отжигом при 400 К в течение 1 ч и 420 К в течение 7 ч [15]. Как видно из рисунка, для стекол, не подвергнутых термообработке, наблюдается линейная зависимость Θ ($1/T$) в области температур 300–180 К, теплота переноса $Q^* = 0,44$ эВ. После отжига картина существенно меняется — происходит изменение хода коэффициента термоЭДС: по мере понижения температуры Θ уменьшается, и этот эффект начинает проявляться при более высоких температурах после длительного прогрева, т.е. после полной кристаллизации образца. Причины подобного явления до сих пор не ясны, хотя различный характер температурного изменения Θ выявлен для стеклообразных СИП на основе AgI в области температур выше 300 К [130].

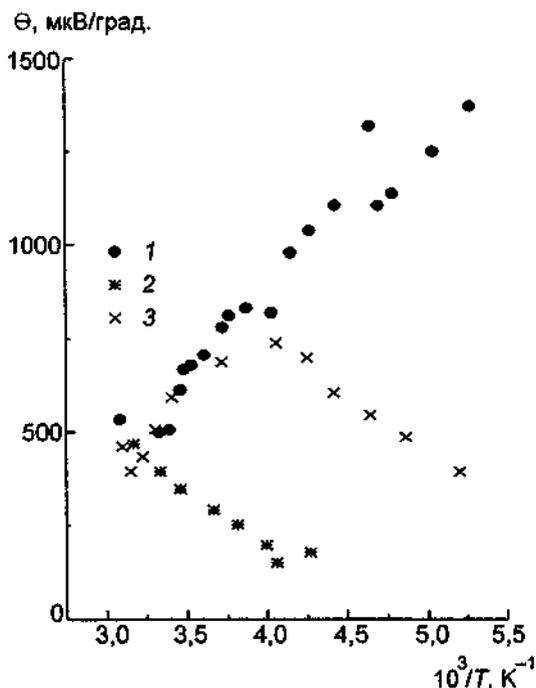


Рис. IV.1.7.9. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС стекла состава $0,75AgI-0,25Ag_3VO_4$ при различных режимах термообработки образца [15].

1 — без отжига; 2 — отжиг в течение 1 ч; 3 — отжиг в течение 7 ч.

Структура стекол системы $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ была исследована в работах [127, 129, 131]; полученные результаты указывают на отсутствие в изученных стеклах кластеров из AgI . Тем не менее вопрос о структуре стекол остается открытым, так как недавние рамановские и структурные исследования указывают [132] на возможность образования субструктурных доменов из AgI при большой концентрации AgI в стекле.

1.7.8. Система $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{TeO}_2$. В системе $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ были синтезированы [133] прозрачные и стабильные при обычных условиях стекла состава $x\text{AgI}(1-x)[\text{TeO}_2-r\text{Ag}_2\text{O}]$, цвет которых менялся от светло-желтого до оранжевого при увеличении содержания Ag_2O . Температура стеклования зависела главным образом от величины соотношения $r = \text{Ag}_2\text{O}/\text{TeO}_2$ и изменялась от 115 до 200°C для $r = 1,33$ и 0,66 соответственно. Максимальная проводимость при 25°C была получена для состава $0,53\text{AgI}-0,47[\text{TeO}_2-1,63\text{Ag}_2\text{O}]$ (см. рис. IV.1.7.2): $\sigma = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. На порядок меньшие значения σ были найдены [134] для состава $0,4\text{AgI}-0,18\text{Ag}_2\text{O}-0,42\text{TeO}_2$. Структурные исследования стекол указывают, что существует лишь слабое взаимодействие между AgI и трехмерной сеткой стеклообразователя TeO_2 .

1.7.9. Системы со смешанным стеклообразователем. Выше рассматривались аморфные ионные проводники типа $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{X}_n\text{O}_m$, где в качестве стеклообразователя использовали стандартные оксиды бора, фосфора, ванадия, молибдена, хрома, вольфрама и т.п. Подчеркнем, что такие квазитройные системы имеют значения электропроводности намного большие, чем наблюдающиеся в двойных системах $\text{Ag}_2\text{O}-\text{X}_n\text{O}_m$. В последнее время значительное внимание уделяется изучению стекол четверных систем со смешанным стеклообразователем. Такие стекла имеют улучшенные характеристики, в частности более высокие значения температуры стеклования и ионной проводимости, расширенную фазовую область стеклования.

Новые высокопроводящие стекла были синтезированы в системах $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ [135-141], $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [142-144], $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ [145, 146], $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ [147], $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{As}_2\text{O}_3$ [148], $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [149, 150], $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ [151], $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{A}_2\text{O}_3$ ($A = \text{B}, \text{Ga}$) [150, 152, 153], $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ [154], $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{SeO}_2-\text{X}_n\text{O}_m$, $X = \text{V}$ [155-157], Mo [158], P [159], $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{As}_2\text{O}_3$ [160], $\text{AgI}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [161].

Для всех систем максимальные величины проводимости достигают значений около $(2-4) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. Для иллюстрации эффекта увеличения ионной проводимости при введении дополнительного стеклообразователя на рис. IV.1.7.10 показаны концентрационные зависимости σ для ряда систем. Как видно, в ряде случаев проводимость возрастает примерно на порядок (по сравнению с тройной системой); максимальной электропроводности, как правило, соответствует минимальная энергия активации проводимости (см. таблицу). Также следует отметить, что чем выше содержание AgI в стеклах, тем лучше их транспортные характеристики.

Было найдено, что вариации σ и $E_{\sigma T}$ в зависимости от состава стеклообразователя являются нелинейными, в то время как существует почти линейная зависимость σ от концентрации AgI . Наблюдаемое существенное возрастание электропроводности можно связать со структурными изменениями сетки стекла при одновременном введении различных стеклообразователей.

1.7.10. Другие системы с AgI в качестве проводящей компоненты. Агравал с сотрудниками предложили [162-166] в качестве ионпроводящей добавки использовать не чистое иодистое серебро, а смешанную систему $0,75\text{AgI}-0,25\text{AgCl}$, имеющую при комнатной температуре проводимость $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [162]. Методом быстрой закалки из расплава были получены стекла в системах $x[0,75\text{AgI}-0,25\text{AgCl}](1-x)[\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$.

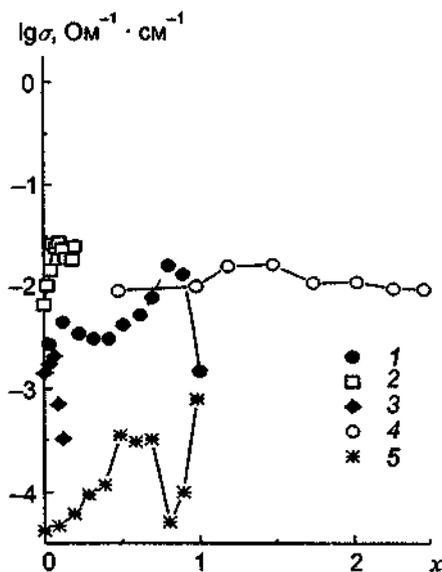


Рис IV 17 10 Проводимость различных систем с двойным стеклообразованием (при $T = 25^\circ\text{C}$)

1 — $60\text{AgI}-26,67\text{Ag}_2\text{O}-13,33[\text{xSeO}_2-(1-x)\text{V}_2\text{O}_5]$ [157],
 2 — $60\text{AgI}-20\text{Ag}_2\text{O}-[\text{xWO}_3-(20-x)\text{As}_2\text{O}_3]$ [160], 3 —
 $60\text{AgI}-(30-x)\text{Ag}_2\text{O}-\text{xPbO}-10\text{B}_2\text{O}_3$ [147], 4 — $66,67\text{AgI}-$
 $\text{MAg}_2\text{O}-\text{F}[0,1\text{MoO}_3+0,9\text{V}_2\text{O}_5]$, $x = \text{M/F}$ [147], 5 — $\text{AgI}-$
 $\text{Ag}_2\text{O}-[(1-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3]$ [151]

$x[0,75\text{AgI}\cdot 0,25\text{AgCl}]\cdot(1-x)[\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{CrO}_3]$. Для лучших составов проводимость достигает величины около $4,4\cdot 10^{-3}\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ при комнатной температуре (см. таблицу), т.е. использование “смешанного” допанта приводит к увеличению проводимости.

Проводимость стеклообразных СИП

Состав	$T_F, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	Литература
1	2	3	4
$(\text{AgI})_{0,75}(\text{Ag}_2\text{Mo})_{0,25}$	48	$\sigma T = 7,85\cdot 10^3 \exp(-0,21/kT)$	[16]
$(\text{AgI})_{0,70}(\text{Ag}_2\text{Mo})_{0,30}$		$\sigma T = 7,5\cdot 10^3 \exp(-0,222/kT)$	[16]
$(\text{AgI})_{0,65}(\text{Ag}_2\text{Mo})_{0,35}$		$\sigma T = 9,66\cdot 10^3 \exp(-0,247/kT)$	[16]
$(\text{AgI})_{0,75}(\text{Ag}_3\text{AsO}_4)_{0,25}$		$\sigma T = 3,42\cdot 10^5 \exp(-0,31/kT)$	[42]
$(\text{AgI})_{0,80}(\text{Ag}_3\text{AsO}_4)_{0,20}$	65	$\sigma T = 1,63\cdot 10^6 \exp(-0,33/kT)$	[42]
$(\text{AgI})_{0,85}(\text{Ag}_3\text{AsO}_4)_{0,15}$		$\sigma T = 6,77\cdot 10^5 \exp(-0,34/kT)$	[42]
$(\text{AgI})_{0,67}(\text{Ag}_2\text{O})_{0,17}(\text{As}_2\text{O}_3)_{0,17}$		$\sigma T = 2,9\cdot 10^2 \exp(-0,10/kT)$	[43]
$(\text{AgI})_{0,67}(\text{Ag}_2\text{O})_{0,22}(\text{As}_2\text{O}_3)_{0,11}$		$\sigma T = 5,9\cdot 10^2 \exp(-0,12/kT)$	[43]
$(\text{AgI})_{0,8}(\text{Ag}_2\text{WO}_4)_{0,2}$		$\sigma T = 5,5\cdot 10^5 \exp(-0,26/kT)$ (300–250 K)	[46]
		$D_{\text{Ag}^+} = 1,6\cdot 10^{-4} \exp(-0,185/kT)$ (298–500 K)	[47]
$(\text{AgI})_{0,8}(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{0,2}$	60	$\sigma = 84,9 \exp(-0,21/kT)$ (223–283 K)	[48]
$(\text{AgI})_{0,575}(\text{AgPO}_3)_{0,425}$		$\sigma = 4,26\cdot 10^2 \exp(-0,21/kT)$	[53]
$(\text{AgI})_{0,1}(\text{AgPO}_3)_{0,9}$		$\sigma = 1,37\cdot 10^3 \exp(-0,462/kT)$	[57]
$(\text{AgI})_{0,2}(\text{AgPO}_3)_{0,8}$		$\sigma = 2,92\cdot 10^2 \exp(-0,412/kT)$	[57]
$(\text{AgI})_{0,3}(\text{AgPO}_3)_{0,7}$		$\sigma = 1,93\cdot 10^2 \exp(-0,36/kT)$	[57]
$(\text{AgI})_{0,4}(\text{AgPO}_3)_{0,6}$		$\sigma = 45,9 \exp(-0,27/kT)$	[57]
$(\text{AgI})_{0,5}(\text{AgPO}_3)_{0,5}$		$\sigma = 40, \exp(-0,22/kT)$	[57]
$(\text{AgI})_{0,79}(\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3)_{0,21}$		$\sigma = 23,5\cdot 10^3 \exp(-0,2/kT)$	[79]
$(\text{AgI})_{0,53}(1,63\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{TeO}_2)_{0,47}$		$\sigma T = 3,8\cdot 10^5 \exp(-0,29/kT)$	[108]

1	2	3	4
0,03Sb ₂ S ₃ —0,57Ag ₂ S—0,40AgI (AgI) _{0,64} (Ag ₃ Zn _{0,57} P ₂ O ₇) _{0,36} (F ₂) _{0,6} (AgPO ₃) _{0,4}		$\sigma = 25,1 \exp(-0,15/kT)$ $\sigma T = 1,58 \cdot 10^4 \exp(-0,26/kT)$	[108]
(AgF) _{0,35} (AgPO ₃) _{0,65}	170	$\sigma = 8,51 \cdot 10^2 \exp(-0,548/kT)$	[187]
Ag ₂ O—0,1Al ₂ O ₃ —0,9P ₂ O ₅	274	$\sigma = 26,8 \exp(-0,42/kT)$	[188]
Ag ₂ O—0,1Ga ₂ O ₃ —0,9P ₂ O ₅	272	$\sigma = 25,7 \exp(-0,42/kT)$	
Ag ₂ O—0,1Y ₂ O ₃ —0,9P ₂ O ₅	255	$\sigma = 36,9 \exp(-0,43/kT)$	
Ag ₂ O—0,1La ₂ O ₃ —0,9P ₂ O ₅	261	$\sigma = 32,4 \exp(-0,42/kT)$	
0,2CsI—0,5AgBr—0,1AgI—0,2CuI 0,7AgBr—0,3CsI 0,6AgBr—0,4CsI 0,6AgBr—0,1CsI—0,3CsI	60 60	$\sigma = 4,4 \cdot 10^3 \exp(-0,45/kT)$ $\sigma = 4,1 \cdot 10^3 \exp(-0,38/kT)$ $\sigma = 3,4 \cdot 10^3 \exp(-0,38/kT)$ $\sigma = 2,7 \cdot 10^2 \exp(-0,32/kT)$	[199]
0,523AgI—0,477(GeSe ₂ —Ag ₂ S)		$\sigma = 2,7 \cdot 10^3 (25^\circ\text{C})$	[176]
0,40AgI—0,57Ag ₂ S—0,03Sb ₂ S ₃		$\sigma = 25,1 \exp(-0,15/kT)$	[178]
0,60Ag ₂ O—0,28P ₂ O ₅ —0,12MoO ₃		$\sigma = 1,14 \exp(-0,241/kT)$	[191]
66,6AgI—22,2Ag ₂ O—11,1(0,8V ₂ O ₅ —0,2P ₂ O ₅)	60	$\sigma T = 1,4 \cdot 10^5 \exp(-0,242/kT)$ $\sigma T = 5,01 \cdot 10^5 \exp(-0,276/kT)$	[138]
70AgI—20Ag ₂ O—10(0,8V ₂ O ₅ —0,2P ₂ O ₅)		$\sigma = 8,2 \cdot 10^2 (25^\circ\text{C})$	[139]
60AgI—40[0,43Ag ₂ O— 0,57(0,5B ₂ O ₃ + 0,5MoO ₃)]		$\sigma T = 5,67 \cdot 10^4 \exp(-0,21/kT)$	[145]
66,67AgI—14,29Ag ₂ O— 19,04(0,1B ₂ O ₃ + 0,9MoO ₃)		$\sigma = 63,7 \exp(-0,2/kT)$	[146]
66,67AgI—22,22Ag ₂ O—11,11(0,6MoO ₃ — 0,4As ₂ O ₃)		$\sigma T = 8,08 \cdot 10^3 \exp(-0,33/kT)$	[147]
66,67AgI—MAg ₂ O—F[0,6MoO ₃ —0,4As ₂ O ₃] M/F = 1,75		$\sigma T = 1,64 \cdot 10^3 \exp(-0,16/kT)$	[148]
AgI—1,4Ag ₂ O—0,2B ₂ O ₃ —0,8P ₂ O ₅		$\sigma = 3,1 \cdot 10^{-4} (25^\circ\text{C})$	[152]
0,7[0,75AgI:0,25AgCl]:0,3[Ag ₂ O-B ₂ O ₃] 0,7AgI:0,3[Ag ₂ O-B ₂ O ₃]		$\sigma = 4,4 \cdot 10^{-3} (25^\circ\text{C})$ $\sigma = 5,8 \cdot 10^{-5} (25^\circ\text{C})$	[162]
0,7[0,75AgI:0,25AgCl]:0,25[Ag ₂ O-CrO ₃] 0,75AgI:0,25[Ag ₂ O-CrO ₃]		$\sigma = 2 \cdot 10^{-3} (25^\circ\text{C})$ $\sigma = 9,3 \cdot 10^{-4} (25^\circ\text{C})$	
0,523AgI—0,477(GeSe ₂ —Ag ₂ S)		$\sigma = 6 \cdot 10^{-3} (25^\circ\text{C})$	[177]
0,40AgI—0,57Ag ₂ S—0,03Sb ₂ S ₃		$\sigma = 6 \cdot 10^{-2} (25^\circ\text{C})$	[178]
0,60Ag ₂ O—0,28P ₂ O ₅ —0,12MoO ₃		$\sigma = 0,74 \exp(-0,241/kT)$	[152]
xAg ₂ S—60GeS—(40-x)GeS ₂ (x = 25 ат.%) Ag _x Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀ (x = 22,5 ат.%)	~240 ~240	$\sigma T = 9,2 \cdot 10^3 \exp(-0,393/kT)$ $\sigma T = 2,4 \cdot 10^4 \exp(-0,395/kT)$	[202]

Укажем еще несколько ионпроводящих стеклообразных систем, в которых был использован иодид серебра. В системе AgI—Ag₂S—GeSe₂ [167—169] наилучшую проводимость имеет состав 0,03Sb₂S₃—0,57Ag₂S—0,40AgI: $\sigma = 0,06 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. В бинарной системе AgI—Sb₂S₃ состав 0,6AgI—0,4Sb₂S₃ обнаруживает $\sigma \approx 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 30°C [170]. Исследования системы AgI—Ag₄P₂O₇—Zn₂P₂O₇ показали [171], что замещение Ag⁺ в Ag₄P₂O₇ на катионы Zn²⁺ приводит к расширению области стеклообразования. Максимальное значение проводимости (при 25°C) $\sigma = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ найдено для состав: AgI_{0,64}(Ag₃Zn_{0,57}P₂O₇)_{0,36}.

Как известно, среди кристаллических серебропроводящих материалов наилучшие параметры имеет RbAg_4I_5 (см. гл. IV, § 1, раздел 1.4). Аморфный материал такого состава получить не удастся, однако в системе AgI—AgCl—CsCl был синтезирован [172, 173] цезиевый аналог указанного выше соединения — $\text{CsAg}_4(\text{I}_{0,45}\text{Cl}_{0,55})_5$. Проводимость таких стекол составляет $4,7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C . Электропроводные стекла были получены и в системе AgI— иодид органической соли, в частности иодид алкиламмония [174, 175].

В системе $\text{Ag}_2\text{S—GeS}_2$ аморфные фазы существуют в диапазоне от 0 до 55 мол.% Ag_2S . Введение до 50 мол.% AgI не изменяет стеклообразную природу образцов, однако значительно увеличивает их электропроводность: $\sigma \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для состава $0,523\text{AgI—}0,477(\text{GeS}_2\text{—Ag}_2\text{S})$ [176, 177]. При замене сульфида германия на сульфид сурьмы проводимость возрастает на порядок [178], в то время как использование сульфида мышьяка ее понижает [179]. Проводимость около $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ была получена в стеклах $\text{AgI—Ag}_2\text{S—AgPO}_3$ [180].

1.7.11. Другие стеклообразные Ag^+ -ионные проводники. В системе $\text{AgPO}_3\text{—MI}_2$ ($\text{M} = \text{Cd, Pb, Hg}$) максимальная проводимость (при 25°C) составляла около $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для 50 мол.% HgI_2 [181]. Ионная проводимость системы $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{—AgPO}_3$ была изучена Катрони с соавторами [182, 183]. Как было показано, максимум проводимости отвечает составу с 70 мол.% AgPO_3 : $\sigma = 5,34 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C . Частотные зависимости ионной проводимости в диапазонах $1\text{—}10^{-6}$ Гц и $8,2\text{—}18$ ГГц были исследованы в системе $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{—AgPO}_3$ [183]. Увеличение проводимости стекол фосфата серебра достигается введением модификатора Ag_2S [184, 185]. Изучение диэлектрических свойств $\text{Ag}_2\text{S—Ag}_3\text{PO}_4$ и их сравнение с данными для чистого Ag_3PO_4 позволили установить [186] три релаксационных процесса, связанных с переносом катионов Ag^+ , причем энергии активации процессов релаксации очень сильно различаются: $E \sim 0,4$ эВ — для трансляционного перескокового механизма переноса заряда в образце, $E \sim 0,01$ эВ — для перескоков между ближайшими эквивалентными позициями в сетке стекла и $E \sim 0,05\text{—}0,1$ эВ — для процессов переориентации диполей, которые связаны с модификатором Ag_2S .

Влияние допирования фтором стекол на основе AgPO_3 было изучено Човдари с соавторами [187]. В системах $x\text{F}_2:(1-x)\text{AgPO}_3$ и $x\text{AgF}:(1-x)\text{AgPO}_3$ при увеличении x температура стеклования повышается. Наилучшие результаты по проводимости были найдены для составов $0,6\text{F}_2:0,4 \text{ AgPO}_3$ ($\sigma = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 40°C) и $0,35\text{AgF}:0,65 \text{ AgPO}_3$ ($\sigma = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 40°C).

Серебропроводящие фосфатные стекла были синтезированы в системах $\text{Ag}_2\text{O—}x\text{M}_2\text{O}_3\text{—}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0,1$; $\text{M} = \text{Al, Ga, Y, B, La}$) [188–190]. Введение M_2O_3 повышает температуру стеклования на $50\text{—}60^\circ$ и увеличивает проводимость: $\sigma \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 K для всех допированных стекол. Электропроводность достигала значений $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C в системе $60\text{Ag}_2\text{O}:28\text{P}_2\text{O}_5:12\text{MoO}_3$ [191, 192].

Ионная проводимость в псевдобинарной системе $x(\text{AgCl})_{0,64}(\text{CsI})_{0,36} + (1-x)(\text{Ag}_2\text{PO}_3)_3$ была изучена Лиу с соавторами [193]: она уменьшается при возрастании концентрации пирофосфата серебра.

Диффузия и процессы релаксации были изучены [194] в стеклах системы $\text{Ag}_2\text{O—V}_2\text{O}_5$, допированных PbI_2 . Аморфные фазы теллурсодержащей системы $\text{Ag}_2\text{O—TeO}_2$ с добавкой модификатора M_xO_y ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{WO}_3, \text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{B}_2\text{O}_3$) рассматривались в [195, 196].

ТЭЛ в стеклообразующих системах на основе моногалогенидов элементов I группы были синтезированы в нескольких лабораториях [172, 173, 197–199]. При изучении систем AgX—CuX—CsX ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) [198, 199] были найдены высокопроводящие составы ($\sigma \sim 10^{-2}\text{—}10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C) (см. таблицу) и сделано заключение: проводимость галогенидных стекол в этих системах связана с тем, что при залке расплава смеси исходных

компонентов образуются микрообласти ТЭЛ, соответствующие стабильным, хорошо известным в данных системах ТЭЛ $\text{CsAg}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$, $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ и $\text{RbCuCl}_{3+x}\text{I}_{2-x}$.

Серебропроводящие халькогенидные стекла имеют достаточно высокую ионную проводимость при значительных концентрациях серебра [200–203], в то время как при малых концентрациях (менее 1 ат.%) проводимость носит электронный характер [204, 205]. Как было отмечено [205], для As-стекло наблюдается скачкообразное увеличение проводимости при допировании стеклом серебром в области около 6–8 ат.% Ag. Для системы $x\text{Ag}_2\text{S}—60\text{GeS}—(40-x)\text{GeS}_2$ проводимость (при 25°C) возрастает от 10^{-14} до $7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для 0,08 и 25 ат.% Ag соответственно [206]. При этом энергия активации проводимости уменьшается от 0,9 до 0,39 эВ [206]. Для стекол $\text{Ag}_x\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ также резко изменяется [206] проводимость (при комнатной температуре): $\sigma = 1,7 \cdot 10^{-14}$ и $\sigma = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при содержании 0,01 и 22,5 ат.% Ag соответственно (см. таблицу). Изучение коэффициента диффузии методом радиоактивного изотопа ^{110}Ag показало [206], что проводимость стекол определяется переносом катионов серебра. Наблюдаемый скачок проводимости находит объяснение в рамках перколяционной модели.

Подвижность катионов серебра удалось измерить для стекол системы $\text{Ag}_2\text{S}—\text{As}_2\text{S}_3$ при содержании Ag от 15 до 45 ат.% [207]. Подвижность возрастает экспоненциально по мере увеличения концентрации Ag^+ и достигает $10^{-6} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 25°C.

Несколько неожиданными выглядят результаты исследований систем $\text{CuI}—\text{Ag}_x\text{XO}$ ($\text{X} = \text{V}, \text{Mo}, \text{P}, \text{W}, \text{Cr}$), проведенных Сусансирарам с сотрудниками [208–211] и Харихараном [212]. Оказалось, что добавление нонида меди в стеклообразующие системы $\text{Ag}_2\text{O}—\text{XO}$, не изменяет тип ионной проводимости (материалы остаются серебропроводящими), э лишь значительно улучшает транспортные характеристики стекол.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ravaine D, Souquet J L // Solid electrolytes / Eds P Hagenmuller, W van Gool New York, 1978 P 277
- 2 Lazzari M, Vincent C A, Scrosati B // Fast ion transport in solids / Eds P Vashista, J N Mundy, G K Shen: Amsterdam, 1979 P 713
- 3 Minami T // J Non-Cryst Solids 1983 Vol 56, N 1/3 P 15
- 4 Minami T // J Non-Cryst Solids 1987 Vol 95/96 P 107
- 5 Minami T, Machida N // Solid state ionics / Eds M Balkanski, T Takahashi, H L Tuller Amsterdam, 1992 P 91
- 6 Arof A K, Radhakrishna S // Solid state ionic materials / Eds B V R Chowdary, M Yahaya, I A Talib, M M Salet: Singapore, 1994 P 101
- 7 Magistris A, Chiodelli G, Campari G V // Z Naturforsch 1976 Bd 31a, N 8 S 974
- 8 Lazzari M, Scrosati B, Vincent C A // J Amer Ceram Soc 1978 Vol 61, N 9/10 P 451
- 9 Schiraldi A // Electrochim Acta 1978 Vol 23, N 10, P 1039
- 10 Lazzari M, Scrosati B, Vincent C A // Electrochim Acta 1977 Vol 22, N 1 P 51
- 11 Minami T, Nambu H, Tanaka M // J Amer Ceram Soc 1977 Vol 60, N 5–6 P 283
- 12 Minami T, Nambu H, Tanaka M // J Amer Ceram Soc 1977 Vol 60, N 9/10 P 467
- 13 Kawano J, Kato M // Denki Kagaku 1978 Vol 46, N 6 P 353
- 14 Minami T, Tanaka M // J Solid State Chem 1980 Vol 32, N 1 P 51
- 15 Иванов-Шуц А К, Цветкова Л А // Физ и хим стекла. 1982 Т 8, № 4 С 506
- 16 Kawamura J, Shimoyi M // J Non-Cryst Solids 1986 Vol 88, N 2/3 P 281
- 17 Minami T, Matsuda K, Tanaka M // J Electrochem Soc 1981 Vol 128, N 1 P 100
- 18 Minami T, Matsuda K, Tanaka M // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4 P 93
- 19 Schiraldi A, Pezzati E, Crespi V G // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 675
- 20 Almond D P, Duncan G K, West A R // J Non-Cryst Solids 1985 Vol 74, N 2/3 P 285
- 21 Chowdary B V R, Gopalakrishnan R // Solid State Ionics 1987 Vol 23, N 3 P 225
- 22 Kawamura J, Oyama Y // Solid State Ionics 1989 Vol 35, N 3/4 P 311
- 23 Senapati H, Parthasarathy G, Lakshmi Kumar S T, Rao K J // Phil Mag B 1983 Vol 47, N 3 P 291
- 24 Hemlata S, Parthasarathy G, Rao K J, Gopal E S R // Pramana 1984 Vol 23, N 2 P L269
- 25 Hutchinson J M, Ingram M D, Robertson A H J // Phil Mag B 1992 Vol 66, N 4 P 449

- 26 Oyama Y, Kawamura J // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56 P 1221
- 27 Kuwano J // Denki Kagaku 1978 Vol 46, N 11 P 624
- 28 Kamitsos E I, Kapoutsis J A, Chryssikos G D e a // Phys Chem Glasses 1995 Vol 36, N 3 P 141
- 29 Sasaki N, Handa K, Awano T // 11th Int Conf Solid State Ionics, D41 Short Abstracts Honolulu, 1997
- 30 Martin S W, Bischoff H, Mali M e a // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 421
- 31 Villa M, Chiodelli G, Magistris A, Licheri G // J Chem Phys 1986 Vol 85 P 2392
- 32 Mustarelli P, Tomasi C, Magistris A, Cutroni M // J Non-Cryst Solids 1998 Vol 232/234 P 532
- 33 Matsuo S, Yugami H, Ishigane M // Phys Rev B 1993 Vol 48, N 21 P 15651
- 34 Kawamura J, Shimoji M // J Non-Cryst Solids 1986 Vol 88, N 2/3 P 295
- 35 Rajalakshmi A, Seshasayee M, Aravamudan G e a // J Phys Soc Japan 1990 Vol 59, N 4 P 1252
- 36 Rocca F, Kuzmin A, Mustarelli P e a // Solid State Ionics 1999 Vol 121 P 189
- 37 Cutroni M, Federico M, Mandanici A e a // Solid State Ionics 1998 Vol 113/115 P 681
- 38 Cutroni M, Federico M, Mandanici A e a // Ibid P 677
- 39 Agrawal R C, Chandola R M, Kumari R, Gupta R K // 11th Int Conf Solid State Ionics, D48 Short Abstracts Honolulu, 1997
- 40 Grant R J, Ingram M D, Turner L D S, Vincent C A // J Phys Chem 1978 Vol 82, N 26 P 2838
- 41 Ingram M D, Vincent C A, Wandless A R // J Non-Cryst Solids 1982 Vol 53, N 1/2 P 73
- 42 Murugesamoorthi K A, Hariharan K, Radhakrishna S // Solid State Ionics 1986 Vol 21, N 4 P 327
- 43 Prasad P S S, Rambabu B // J Power Sources 1991 Vol 34, N 4 P 339
- 44 Finlayson D M, Leiper G A, Vincent C A // Solid State Commun 1980 Vol 36, N 3 P 261
- 45 Chiodelli G, Magistris A, Schiraldi A // Electrochim Acta 1974 Vol 19 P 655
- 46 Magistris A, Chiodelli G // Electrochim Acta 1981 Vol 26, N 9 P 1241
- 47 Schiraldi A, Pezzati E // Z. Physik Chem NF 1981 Bd 126, N 2 S 217
- 48 Kuwano J, Kato M // Denki Kagaku 1975 Vol 43, N 2 P 734
- 49 Agrawal R C, Kumar R // Solid state ionics materials / Eds B V R Chowdary, M Yahaya, I A Talib, M M Salleh Singapore, 1994 P 295
- 50 Patnaik S, Seshasayee M, Yamaguchi T, Nomura M // J Phys Soc Japan 1993 Vol 62, N 2 P 536
- 51 Kuwano J, Isoda T, Kato M // Denki Kagaku 1977 Vol 45, N 2 P 104
- 52 Minami T, Takuma Y, Tanaka M // J Electrochem Soc 1977 Vol 124, N 11 P 1659
- 53 Malugani J P, Wasniewsky A, Doreau M, Robert G // Mat Res Bull 1978 Vol 13 P 427
- 54 Malugani J P, Robert G, Mercier R // Mat Res Bull 1980 Vol 15 P 715
- 55 Rathmanathan K, Hope S R, Johari G P // J Non-Cryst Solids 1987 Vol 94, N 2 P 186
- 56 Mangion M B M, Johari G P // Phys Chem Glasses 1988 Vol 29, N 6 P 225
- 57 Clement V, Ravaine D, Depries C, Billat R // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30 P 1572
- 58 Tachez M, Mercier R, Malugani J P, Dianoux A // J Solid State Ionics 1986 Vol 20, N 1 P 93
- 59 Luu C, Angell C A // J Non-Cryst Solids 1986 Vol 83, N 2 P 162
- 60 Hiki Y, Kobayashi H, Takahashi H, Kogure Y // 11th Int Conf Solid State Ionics, D40 Short Abstracts Honolulu, 1997
- 61 Bogue R, Sladek R J // Phys Rev B 1991 Vol 43, N 5 P 4408
- 62 Doi A, Hayakawa H, Kamioka H // Phys Rev B 1993 Vol 47, N 21 P 14136
- 63 Takahashi H, Matsubara E, Waseda Y // J Mat Sci 1994 Vol 29, N 9 P 2536
- 64 Musinu A, Piccaluga G, Pinna G // J Chem Phys 1988 Vol 89, N 2 P 1074
- 65 Wicks J D, Borjesson L, Bushnell-Wye G e a // Phys Rev Lett 1995 Vol 74, N 5 P 726
- 66 Rousselot C, Malugani J P, Mercier R e a // Solid State Ionics 1995 Vol 78, N 4 P 211
- 67 Tacher M, Mercier R, Malunam J P, Chieux P // Solid State Ionics 1987 Vol 25, N 4 P 263
- 68 Matic A, Borjesson L, Longeville S, Lechner R // 11th Int Conf Solid State Ionics, D56 Short Abstracts Honolulu, 1997
- 69 Minami T, Katsuda T, Tanaka M // J Phys Chem 1979 Vol 83, N 10 P 1306
- 70 Malugani J-P, Mercier R // Solid State Ionics 1984 Vol 13, N 4 P 293
- 71 Benassi P, Fontana A, Rodrigues P A M // Phys Rev B 1991 Vol 43, N 2 P 1756
- 72 Benassi P, Fontana A, Rodrigues P A M // Phil Mag B 1992 Vol 65, N 2 P 173
- 73 Rodrigues P A M, Benassi P, Fontana A // J Non-Cryst Solids 1992 Vol 143 P 274
- 74 Zwanziger J W, Olsen K K, Tagg S L // Phys Rev B 1993 Vol 47, N 21 P 14618
- 75 Hayashi S, Hayamizu K // J Solid State Chem 1989 Vol 80, N 2 P 195
- 76 Nakayama M, Hanaya M, Ogumi M // Solid State Commun 1994 Vol 89, N 4 P 403
- 77 Nakayama M, Hanaya M, Hatate A, Ogumi M // J Non-Cryst Solids 1994 Vol 172-174, pt II P 1252
- 78 Mangion M, Johari G P // Phys Rev B 1987 Vol 36, N 16 P 8845
- 79 Chiodelli G, Magistris A, Schiraldi A // Electrochim Acta 1978 Vol 23 P 585
- 80 Magistris A, Chiodelli G, Schiraldi A // Electrochim Acta 1979 Vol 24, N 2 P 203
- 81 Minami T, Ikeda Y, Tanaka M // J Non-Cryst Solids 1982 Vol 52, N 1/3 P 159

- 82 *Chiodelli G, Campari Vigano G, Flor G e a* // Solid State Ionics 1983 Vol 8, N 5 P 311
- 83 *Frischat G, Speyer S, Wegener W* // J Amer Ceram Soc 1983 Vol 66, N 8 P C122
- 84 *Schwaldt A, Pezzati E, Rossi P* // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 3 P 257
- 85 *Bean P E, Tomozawa M* // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 397
- 86 *Chiodelli G, Magistris A, Villa M, Bjorkstam J L* // J Non-Cryst Solids 1982 Vol 51, N 2 P 143
- 87 *Licheri G, Musini A, Paschina G e a* // J Chem Phys 1986 Vol 85, N 1 P 500
- 88 *Fontana A, Mariotto G, Cazzanelli E e a* // Phys Lett A. 1983 Vol 93A, N 4 P 209
- 89 *Chiodelli G, Magistris A, Villa M, Bjorkstam J L* // Mat Res Bull 1982 Vol 17, N 1 P 1
- 90 *Carini G, Cutroni M, Fontana A e a* // Phys Rev B 1984 Vol 29, N 6 P 3567
- 91 *Fontana A, Rocca F, Fontana M P* // Phil Mag B 1987 Vol 56, N 2 P 251
- 92 *Fontana A, Rocca F* // Phys Rev B 1987 Vol 36, N 17 P 9279
- 93 *Rocca F, Fontana A* // Phil Mag B 1989 Vol 59, N 1 P 57
- 94 *Fontana A, Rocca F, Fontana M P, Rossi B* // Phys Rev B 1990 Vol 41, N 6 P 3778
- 95 *Fontana M P, Rossi B, Fontana A, Rocca F* // Phil Mag B 1992 Vol 65, N 2 P 143
- 96 *Dalba G, Fontana A, Fornasini P e a* // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 597
- 97 *Dwivedi B P, Rahman H H, Kumar Y, Khanna B H* // Solid state ionics Materials and applications / Eds B V R Chowdari, S Chandra, S Singh, P C Srivastava Singapore, 1992 P 521
- 98 *Hudgens J J, Martin S W* // Phys Rev B 1996 Vol 53, N 9 P 5348
- 99 *Avogadro A, Manzini S, Villa M* // Phys Rev Lett 1980 Vol 44, N 4 P 256
- 100 *Chung S H, Jeffrey K R, Stevens J R, Borjesson L* // Phys Rev B 1990 Vol 41, N 10A P 6154
- 101 *Avogadro A, Tabak F, Corti M, Borsari F* // Phys Rev B 1990 Vol 41, N 10A P 6137
- 102 *Villa M, Chiodelli G, Magistris A, Licheri G* // J Chem Phys 1986 Vol 85, N 5 P 2392
- 103 *Nishida T, Ogata M, Takashima Y* // Phys Chem Glasses 1988 Vol 29, N 1 P 22
- 104 *Minami T, Shimizu T, Tanaka M* // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 577
- 105 *Fontana A, Rocca F, Tomasi A* // J Non-Cryst Solids 1990 Vol 123, N 1 P 230
- 106 *Hanaya M, Nakayama M, Hatate A, Ogumi M* // Phys Rev B 1995 Vol 52, N 5 P 3234
- 107 *Fontana A, Rocca F, Fontana M P* // Phys Rev Lett 1987 Vol 58, N 5 P 503
- 108 *Carini G, Cutroni M, Federico M, Galli G* // Solid State Commun 1982 Vol 44, N 10 P 1427
- 109 *Carini G, Cutroni M, Federico M e a* // J Non-Cryst Solids 1983 Vol 56 P 393
- 110 *Carini G, Cutroni M, Federico M, Tripodo G* // Phil Mag B 1987 Vol 56, N 2 P 215
- 111 *Carini G, Cutroni M, Federico M e a* // Phil Mag B 1989 Vol 59, N 1 P 43
- 112 *Carini G, Federico M, Tripodo G* // Phil Mag B 1992 Vol 65, N 2 P 153
- 113 *Carini G, Cutroni M, Federico M, Tripodo G* // Phil Mag B 1988 Vol 58, N 2 P 243
- 114 *Saunders G A, Sidek H A A, Comins J D e a* // Phil Mag B 1987 Vol 56, N 1 P 1
- 115 *Avogadro A, Dworin A, Ferloni P e a* // J Non-Cryst Solids 1983 Vol 58, N 2/3 P 179
- 116 *Tatsumisago M, Shinkuma Y, Minami T* // Nature 1991 Vol 354, N 6350 P 217
- 117 *Tatsumisago M, Shinkuma Y, Saito T, Minami T* // Solid State Ionics 1992 Vol 50, N 3/4 P 273
- 118 *Hanaya M, Nakayama M, Ogumi M e a* // Solid State Commun 1993 Vol 87, N 6 P 585
- 119 *Tatsumisago M, Saito T, Minami T e a* // J Phys Chem 1994 Vol 98 P 2005
- 120 *Saito T, Tatsumisago M, Torata N, Minami T* // J Electrochem Soc 1996 Vol 143, N 2 P 687
- 121 *Saito T, Tatsumisago M, Torata N, Minami T* // Solid State Ionics 1995 Vol 79 P 279
- 122 *Torata N, Saito T, Tatsumisago M, Minami T* // J Mat Sci Lett 1997 Vol 16, N 12 P 1012
- 123 *Itakura N, Tatsumisago M, Minami T* // J Amer Ceram Soc 1997 Vol 80, N 12 P 3209
- 124 *Tatsumisago M, Itakura N, Minami T* // J Non-Cryst Solids 1998 Vol 232/234 P 267
- 125 *Mentus S V, Susic M V* // Solid State Ionics 1990 Vol 38, N 3/4 P 195
- 126 *Hariharan K, Kaushik R* // J Mat Sci 1987 Vol 22, N 9 P 3335
- 127 *Rajalakshmi A, Seshasayee M, Yamaguchi T e a* // J Non-Cryst Solids 1989 Vol 113, N 2/3 P 260
- 128 *Sainath Prasad P S, Durga Rani A M, Radhakrishna S* // Mat Chem Phys 1990 Vol 25, N 2 P 153
- 129 *Patnaik S, Rajalakshmi A, Seshasayee M, Ohtaki H* // Solid State Ionics 1993 Vol 59 P 239
- 130 *Schwaldt A, Chiodelli G, Magistris A* // J Power Sources 1978 Vol 2, N 3 P 257
- 131 *Patnaik S, Muruganandam K, Seshasayee M, Ohtaki H* // Solid State Ionics 1997 Vol 96, N 1/2 P 119
- 132 *Takahashi H, Shishitsuka K, Sakuma T e a* // Solid State Ionics 1998 Vol 113/115 P 685
- 133 *Rossingnol S, Reau J M, Tanguy B e a* // J Non-Cryst Solids 1993 Vol 155, N 1 P 77
- 134 *Balaya P, Sunandana C S* // Solid state ionics Materials and applications / Eds B V R Chowdari, S Chandra, S Singh, P C Srivastava Singapore, 1992 P 527
- 135 *Kaushik R, Hariharan K* // Solid State Commun 1987 Vol 63, N 10 P 925
- 136 *Prasad P S S, Radhakrishna S* // J Mat Sci 1988 Vol 23, N 12 P 4492
- 137 *Prasad P S S, Radhakrishna S* // J Mat Sci Lett 1988 Vol 7, N 2 P 113
- 138 *Prasad P S S, Durga Rani A N, Radhakrishna S* // Mat Chem Phys 1990 Vol 25, N 5 P 487
- 139 *Prasad P S S, Durga Rani A N, Radhakrishna S* // Mat Chem Phys 1990 Vol 25, N 2 P 153

- 140 Prasad P S S, Durga Rani A N, Radhakrishna S // J Mat Sci Lett 1990 Vol 9, N3 P 284
- 141 Gazbarczyk J E, Wasucionek M, Wnietzowski B, Jakubowski W // Phys Stat Sol (a) 1996 Vol 156, N2 P 441
- 142 Chowdari B V R, Gopalakrishnan R // J Non-Cryst Solids 1988 Vol 105, N3 P 269
- 143 El-Damrawi G, Hassan A K, Meikhaul M S // Phys Chem Glasses 1996 Vol 37, N3 P 101
- 144 Machida N, Kawachi M, Veda A e a // Solid State Ionics 1995 Vol 79 P 273
- 145 Sarma R V G K, Radhakrishna S // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 808
- 146 Sarma R V G K, Radhakrishna S // J Mat Sci Lett 1990 Vol 9, N10 P 1237
- 147 Satyanarayana N G, Govindaraj G, Karthikayan A // J Non-Cryst Solids 1991 Vol 136, N3 P 219
- 148 Govindaraj G, Satyanarayana N, Karthikayan A // J Mat Sci Lett 1990 Vol 9, N10 P 1123
- 149 Magstris A, Chiodelli G, Duclot M // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 611
- 150 Branda F, Costantini A, Fresca R, Buri A // Phys Chem Glasses 1995 Vol 36, N6 P 272
- 151 Sidhu K S, Singh S, Sekhon S S e a // Phys Chem Glasses 1991 Vol 32, N6 P 255
- 152 Branda F, Costantini A, Buri A // Phys Chem Glasses 1992 Vol 33, N2 P 40
- 153 Costantini A, Branda F, Buri A, Fresca R // Phys Chem Glasses 1994 Vol 35, N2 P 70
- 154 Kaushik R, Hariharan K // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 732
- 155 Govindaraj G, Baskaran N // Solid state ionic materials / Eds B V R Chowdary, M Yahaya, I A Talib, M M Salleh Singapore, 1994 P 277
- 156 Venkateswarlu M, Narasimha Reddy K, Satyanarayana N // 11th Int Conf Solid State Ionics, D49 Short Abstracts Honolulu, 1997 P 163
- 157 Govindaraj G, Baskaran N // Mat Sci Eng 1994 Vol B25, N2/3 P 135
- 158 Govindaraj G, Baskaran N // Solid state ionic materials / Eds B V R Chowdary, M Yahaya, I A Talib, M M Salleh Singapore, 1994 P 271
- 159 Satyanarayana N, Venkateswarlu M, Narasimha Reddy K // 11th Int Conf Solid State Ionics, D57 Short Abstracts Honolulu, 1997 P 168
- 160 Diallo T A, Talib I A, Yahaya M, Dalim MN // Solid state ionic materials / Eds B V R Chowdary, M Yahaya, I A Talib, M M Salleh Singapore, 1994 P 309
- 161 Kumar A, Shaju K M, Chandra S // Solid state ionic Materials and applications / Eds B V R Chowdary, S Chandra, S Singh, P C Srivastava Singapore, 1992 P 481
- 162 Agraval R C, Gupta R K, Kumar R, Kumar A // J Mat Sci 1994 Vol 29, N14 P 3673
- 163 Agraval R C, Kumar R // J Phys D 1994 Vol 27, N11 P 2431
- 164 Agraval R C, Kumar R, Gupta R K, Saleem M // J Non-Cryst Solids 1995 Vol 181, N1/2 P 110
- 165 Agraval R C, Kumar R, Chandra A // Solid State Ionics 1996 Vol 84, N1/2 P 51
- 166 Agraval R C, Kumar R // J Phys D Appl Phys 1996 Vol 29, N1 P 156
- 167 Garette B, Maurin M, Ribes M, Duclot M // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 655
- 168 Sun H W, Tanguy B, Reau J -M e a // J Solid State Chem 1987 Vol 70, N1 P 141
- 169 Pradel A, Ribes M // J Solid State Chem 1992 Vol 96, N1 P 247
- 170 Mentus S V, Susic M V, Gajnov S P // Solid State Ionics 1983 Vol 11, N2 P 143
- 171 Rossignol S, Reau J M, Tanguy B e a // J Mat Lett 1994 Vol 20, N5/6 P 369
- 172 Liu C, Sundar H G K, Angell C A // Mat Res Bull 1985 Vol 20, N5 P 525
- 173 Liu C, Sundar H G K, Angell C A // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 442
- 174 Kawamura J, Kuwata N, Nakamura Y // 11th Int Conf Solid State Ionics, D58 Short Abstracts Honolulu, 1997 P 168
- 175 Kawamura J, Itoigawa H, Kamiyama T, Nakamura Y // 11th Int Conf Solid State Ionics, D51 Short Abstracts Honolulu, 1997 P 165
- 176 Robinet E, Carotte B, Ribes M // J Non-Cryst Solids 1983 Vol 57, N1 P 49
- 177 Robinet E, Kone A, Duclot M J, Souquet J L // J Non-Cryst Solids 1983 Vol 57, N1 P 59
- 178 Portier J, Tanguy B, Reau J -M e a // J Solid State Commun Chemistry 1987 Vol 70, N1 P 141
- 179 Водопьянов Л К, Турячина И Д, Рубин В М и др // Физ и хим стекла 1985 Т 11, №3 С 107
- 180 Reau J M, Liu Jun, Tanguy B e a // J Solid State Chem 1990 Vol 85, N2 P 225
- 181 Malugani J P, Wasniewski A, Doreau M e a // Mat Res Bull 1978 Vol 13 P 1009
- 182 Scotti S, Villa M, Mustarelli P, Cutroni M // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56, pt II P 1237
- 183 Cutroni M, Mandanici A, Piccolo A, Tomasi C // Phil Mag B 1995 Vol 71, N5 P 843
- 184 Band G Besse J -P // J Amer Ceram Soc 1981 Vol 64, N4 P 242
- 185 Zhang Z, Kennedy J H // J Electrochem Soc 1992 Vol 140, N8 P 2384
- 186 Cutroni M, Mandanici A, Piccolo A e a // Phil Mag B 1996 Vol 73, N2 P 349
- 187 Chowdari B V R, Mok K F, Xie J M, Gopalakrishnan R // J Electrochem Soc 1995 Vol 142, N3 P 868
- 188 Branda F, Pernice P, Buri A, Marotta A // J Mat Sci Lett 1988 Vol 7, N3 P 218
- 189 Pernice P, Aronne A, Branda F e a // J Mat Sci Lett 1989 Vol 8, N3 P 267
- 190 Branda F, Pernice P, Aronne A e a // Phys Chem Glasses 1990 Vol 31, N2 P 75
- 191 Chowdari B V R, Gopalakrishnan R, Tang S H, Kuok M H // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 704

- 192 Singh K, Chodelli G, Magistris A // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt II P 714
 193 Sundar H G K, Liu C, Angell C A // Mat Res Bull 1987 Vol 22 P 1533
 194 Kumar R S, Hariharan K // Solid State Ionics 1997 Vol 104, N 3/4 P 227
 195 Chowdari B V R, Kumar P P // 11th Int Conf Solid State Ionics, D45 Short Abstracts Honolulu, 1997 P 161
 196 Balaya P, Sunandana C S // Recent advances in fast ion conducting materials and devices / Eds B V R Chowdari, Q Liu, L Chen Singapore, 1990 P 543
 197 Nishi J, Kaito Y, Yamaguchi T // J Non-Cryst Solids 1985 Vol 74 P 411
 198 Личкова Н В, Деспотули А Л, Загороднев В Н и др // Электрохимия 1989 Т 25, № 12 С 1636
 199 Личкова Н В, Миненкова Н А, Загороднев В Н, Крапошин В С // Электрохимия 1990 Т 26, № 11 С 1520
 200 Kawamoto Y, Nagura N, Tsuchihashi S // J Amer Ceram Soc 1974 Vol 57 P 489
 201 Борисов З У, Богданова А В, Казакова Е А и др // Физ и хим стекла. 1982 Т 8, № 5 С 578
 202 Robinel E, Carrette B, Ribes M // J Non-Cryst Solids 1983 Vol 57, N 1 P 49
 203 Souquet J L // Solid State Ionics, 1981 Vol 5 P 77
 204 Kolomiets B T, Rukhlyadev Yu V, Shilo V P // J Non-Cryst Solids 1971 Vol 5 P 389
 205 Борисова З У Халькогенидные полупроводниковые стекла Л, 1983
 206 Бучков Е, Тсегелник В, Власов Ю е а // J Non-Cryst Solids 1996 Vol 208, N 1/2 P 1
 207 Miyamoto Y, Itoh M, Tanaka K // Solid State Commun 1994 Vol 92, N 11 P 895
 208 Chandrasekhar V G, Suthanthiraraj S A // J Mat Sci 1993 Vol 28, N 15 P 4043
 209 Viswanathan A, Suthanthiraraj S A // J Mat Sci Lett 1994 Vol 13, N 15 P 1139
 210 Viswanathan A, Suthanthiraraj S A // J Mat Sci Lett 1994 Vol 13, N 3 P 185
 211 Seydel M K P, Suthanthiraraj S A // Solid state ionics Materials and applications / Eds B V R Chowdari, S Chandra, S Singh, P C Srivastava Singapore, 1992 P 509
 212 Hariharan K, Suresh Kumar R // Ibid P 533

Дополнительная литература

- 1 Machida N, Eckert H FT — IR, FT — Raman and ⁹⁹Mo MAS — NMR studies on the structure of ionically conducting glasses in the system AgI — Ag₂O — MoO₃ // Solid State Ionics 1998 Vol 107, N 3/4 P 255
 2 Tomasi C, Mustarelli P, Magistris A Devitrification and metastability revisiting the phase diagram of the system AgI Ag₂MoO₄ // J Solid State Chem 1998 Vol 140, N 1 P 91
 3 Mustarelli P, Tomasi C, Quartarone E, Magistris A Structure and cation dynamics in the system AgI Ag₂MoO₄ A ¹⁰⁹Ag NMR study // Phys Rev B 1998 Vol 58, N 14 P 9054
 4 Hosono M, Kawamura J, Itoigawa H e a. Structure and ionic conductivity of rapidly quenched AgI—Ag₂WO₄ superionic conductor glasses // J Non-Cryst Solids 1999 Vol 244, N 1 P 81
 5 Červinka L, Bergerová J, Dalmaso A, Rocca F X-ray analysis of the structure of Ag-tetraborate glasses (AgI)_x(Ag₂O 4B₂O₃)_{1-x} // J Non-Cryst Solids 1998 Vol 232/234 P 627
 6 Branda F, Costantini A, Fresa R An ionic conduction mechanism for the AgI doped glasses of the system Ag₂O—B₂O₃ // Phys Chem Glasses 1998 Vol 39, N 3 P 178
 7 El-Damrawi G Silver ion transporting mechanism in superionic conducting AgI—Ag₂O—TeO₂ glasses // J Phys Cond Matter 1999 Vol 11 P 6385
 8 Baskaran N, Govindaraj G, Narayanasamy A A.c conductivity and relaxation processes in silver selenochromate glass // Solid State Ionics 1997 Vol 98, N 3/4 P 217
 9 Cutroni M, Mandanici A Mechanical and dielectric behaviour of some ionic glasses // Solid State Ionics 1998 Vol 105 P 149
 10 Fanggao C, Saunders G A, Wei Z e a. The effect of hydrostatic pressure and temperature on the frequency dependencies of the a.c conductivity of ionic (AgPO₃) and (Ag₂S)_{0,3}(AgPO₃)_{0,7} glasses // Solid State Ionics 1998 Vol 109, N 1/2 P 89
 11 Chbani N, Ferhat A, Loireau-Lozac'h A-M, Dugué J Electrical conductivity of Ag₂S—Ga₂S₃—GeS₂ glasses // J Non-Cryst Solids 1998 Vol 231, N 3 P 251
 12 Chowdari B V R, Tan K L, Ling F Characterization of xCuI (50-x)AgI_yCu₂MoO₄ (50-y)CuPO₃ glasses // Solid State Ionics 1998 Vol 107, N 1/2 P 89

§2. Медьпроводящие твердые электролиты

Еще в 1934 г. Тубандт указывал [1] на существование высокотемпературных фаз с разупорядоченной катионной подрешеткой для ряда галогенидов и халькогенидов меди. Эти фазы имеют структурные модификации, аналогичные α -модификации подистого серебра и, естественно, что галогениды меди CuX ($X = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$) обладают высокими значениями ионной проводимости, связанной с переносом катионов меди.

В начале 70-х годов были синтезированы [2–6] новые Cu^+ -проводники, основу которых составили галогениды меди. Наконец, в 1979 г. Такахаси удалось синтезировать [7] новый ТЭЛ состава $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ (аналог RbAg_4I_5), проводимость которого имеет рекордную величину $\sigma = 0,5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре (рис. IV.2.1).

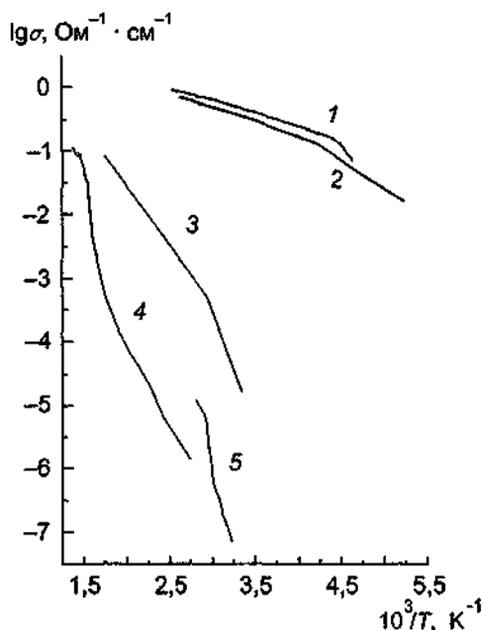


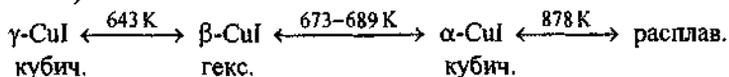
Рис IV 2 1 Температурная зависимость проводимости Cu^+ -ТЭЛ

1 — $\text{RbCu}_4\text{I}_2\text{Cl}_3$ (по данным [97]), 2 — $\text{RbCu}_4\text{I}_{1,75}\text{Cl}_{1,25}$ (по данным [7]), 3 — CuTeBr (по данным [126]), 4 — CuI (по данным [29]), 5 — Cu_2HgI_4 (по данным [42])

Известно несколько обзорных работ [8–14], посвященных различным аспектам медьпроводящих материалов. Ниже мы рассмотрим основные семейства Cu^+ -СИП.

2.1. Иодид меди и псевдобинарные материалы на его основе

Как известно, чистый иодид меди имеет (при нормальном давлении) три стабильные модификации (табл. 1):



Низкотемпературная кубическая γ -фаза со структурой цинковой обманки (пр.гр. $F\bar{4}3m$) при $T \approx 643 \text{ K}$ переходит в β -фазу со слегка искаженной гексагональной плотноупакованной структурой (пр.гр. $P\bar{3}m1$). Для описания β -фазы использовали разные структурные модели [15, 16], как включающие разупорядочение атомов меди, так и не требующие такого разупорядочения. В высокотемпературной α -фазе CuI (стабильной при $T > 673\text{--}680 \text{ K}$) анионы

иода образуют гранецентрированную элементарную ячейку, а катионы Cu^+ структурно разупорядочены [17–19]. Следует отметить, что α -фаза стабильна до 878 К, т.е. до температуры плавления CuI . Гексагональная фаза иногда может сосуществовать (в течение непродолжительного времени) с новой ромбоэдрической фазой [17].

Таблица 1. Характеристики полиморфных модификаций галондов меди и соединений на их основе

Модификация и температуры переходов, °С	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Энтальпия, кДж/моль и энтропия перехода, Дж/моль·К
1	2	3	4
$\gamma\text{-CuI}$	Кубическая, структура цинковой обманки, пр.гр. $F\bar{4}3m$	$a = 6,059$ (25°C) [17] $a = 6,052$ (30°C) [18] $a = 6,114$ (355°C) [17]	
$\beta\text{-CuI}$ $T_{\gamma-\beta} = 369$	Гексагональная, атомы Cu упорядочены, пр.гр. $P3m1$	$a = 4,279$ $c = 7,168$ (400°C) [15]	$\Delta S_{\gamma-\beta} = 11,1$
	Гексагональная, атомы Cu разупорядочены по 2d-позициям, пр.гр. $P3m1$	$a = 4,304$ $c = 7,185$ (382°C) [16]	
$\alpha\text{-CuI}$ $T_{\beta-\alpha} = 407$ $T_{\text{пл}} = 600$	Кубическая, атомы Cu разупорядочены по 32f-позициям, пр.гр. $Fm\bar{3}m$	$a = 6,158$ (445°C) [17]	$\Delta S_{\beta-\alpha} = 4,7$
		$a = 6,148$ (450°C) [18]	$\Delta S_{\text{пл}} = 9,2$
$\gamma\text{-CuCl}$	Кубическая, структура цинковой обманки, пр.гр. $F43m$		
$\beta\text{-CuCl}$ $T_{\gamma-\beta} = 407$ $T_{\text{пл}} = 422$			$\Delta S_{\gamma-\beta} = 15,5$
$\gamma\text{-CuBr}$	Кубическая, структура цинковой обманки, пр.гр. $F\bar{4}3m$	$a = 5,702$ (25°C) [17]	
$\beta\text{-CuBr}$ $T_{\gamma-\beta} = 361$	Гексагональная, тип вюрцита, пр.гр. $P6_3mc$	$a = 4,096$ (420°C) [17] $c = 6,713$	
$\alpha\text{-CuBr}$ $T_{\beta-\alpha} = 461$ $T_{\text{пл}} = 492$	Кубическая, тип $\alpha\text{-AgI}$, пр.гр. $Im\bar{3}m$	$a = 4,601$ (485°C) [17]	
$\beta\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$	Атомы Cu упорядочены, пр.гр. $I4_2m$ [15]	$a = 6,09$ $c = 12,24$ (25°C) [22]	
$\alpha\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$ $T_{\beta-\alpha} = 67$	Кубическая, атомы Cu разупорядочены	$a = 6,10$ (90°C) [22]	$\Delta S_{\beta-\alpha} = 22,6$ $\Delta H_{\beta-\alpha} = 7,7$ [38]
$\text{Rb}_4\text{Cu}_3\text{Cl}_{13}$	Ромбоэдрическая, атомы Cu разупорядочены, пр.гр. $R\bar{3}c$ [66]		
$\text{RbCu}_4\text{Cl}_{13+y}\text{I}_{2-y}$	Кубическая, атомы Cu разупорядочены, пр.гр. $P4_132$ или $P4_332$ [89]	$y = 0: a = 10,0\text{--}10,032$ [89, 98] $y = 0,05: a = 10,027$ $y = 0,1: a = 10,021$ $y = 0,2: a = 10,013$	
$\text{NH}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_{13+y}\text{I}_{2-y}$	Кубическая, атомы Cu разупорядочены, пр.гр. $P4_132$ или $P4_332$ [108]	$a = 9,985\text{--}9,982$ $0,09 < y < 0,13$ [108] $y = 0,05: a = 10,027$	
CuTeI	Тетрагональная, пр.гр. $I4_1/amd$	$a = 17,170$ $c = 4,876$ [123]	

1	2	3	4
CuTeBr	Тетрагональная, пр.гр. I4/amd	$a = 16,335$ (25°C) $c = 4,786$ [124] $a = 16,334$ (100°C) $c = 4,785$ [128] $a = 16,396$ (200°C) $c = 4,776$ [128]	

Наличие фазовых переходов подтверждается измерениями теплоемкости CuI [20–24] (рис. IV.2.2). Значения энтальпии и энтропии переходов составляют [21] $\Delta Q = 1,70$ ккал/моль, $\Delta S = 2,64$ кал/моль·град., $\Delta Q = 0,77$ ккал/моль, $\Delta S = 1,13$ кал/моль·град. для γ - β - и β - α -переходов соответственно. Следует отметить, что разупорядочение Cu^+ -подрешетки начинается уже при подходе к γ - β -переходу, и около 4% Cu^+ -ионов переходят из узлов 4(c) в междоузельные тетраэдрические 16(e) позиции; это разупорядочение также проявляется в нелинейном тепловом расширении кристалла [18]. Аналогичный вывод о начале разупорядочения можно сделать из рассмотрения результатов измерений теплопроводности и температуропроводности CuI [23].

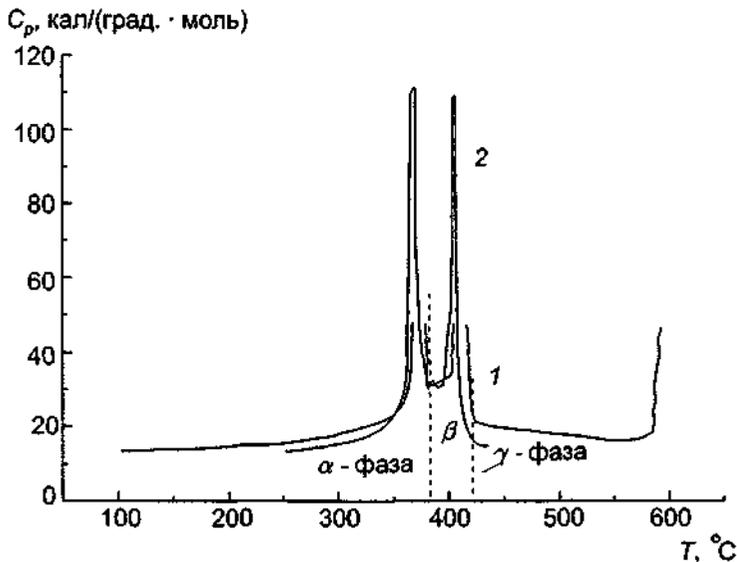


Рис. IV.2.2 Теплоемкость CuI
1 — по данным [20], 2 — по данным [21]

Проводимость чистой и допированной иодистой меди (как поли-, так и монокристаллов) была изучена в работах [25–29] (табл. 2 и рис. IV.2.3), и, как было показано, она обусловлена переносом катионов меди (число переноса электронов составляет $2 \cdot 10^{-5}$ при $T = 400^\circ\text{C}$ [26]). При фазовых превращениях CuI отчетливо видно (рис. IV.2.3) скачкообразное изменение проводимости, особенно при переходе в разупорядоченную α -фазу. Данные по неупругому рассеянию нейтронов указывают [30, 31] на существование моды низкоэнер-

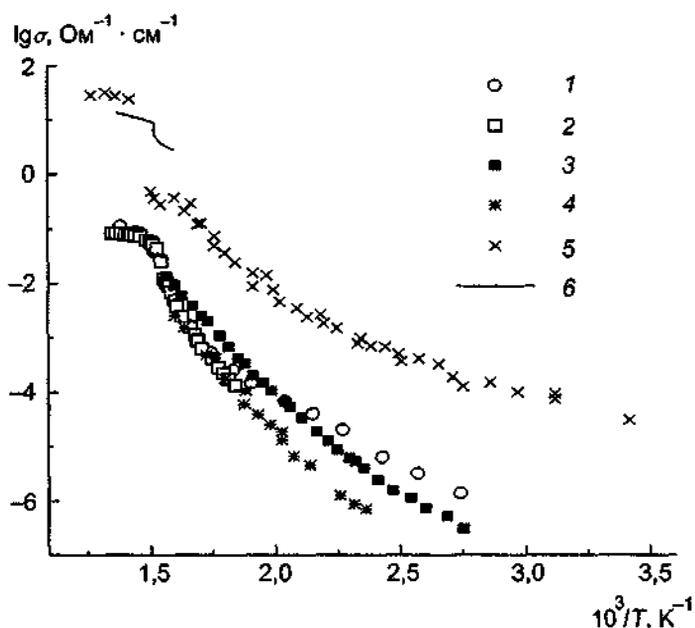


Рис IV 2 3 Проводимость
CuX
X=I 1 — по [29], 2 — по [25], X=Cl 3 — по [48], 4 — по [59], X=Br 5 — по [77], 6 — по [78]

гетического возбуждения (с энергией $h\omega \sim 3,4$ мэВ), которая практически не зависит от температуры

Таблица 2 Транспортные характеристики Cu^+ -проводников

Температурные зависимости [σ] = $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, [D] = $\text{см}^2/\text{с}$, [Θ] = мВ/град	Модификация, температурный интервал
1	2
CuI	
$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,21/kT)$ [29]	α -фаза, 405–450°C
$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,09/kT)$ [28]	α -фаза, 402–440°C
$\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,17/kT)$ [48]	α -фаза, $T > 387^\circ\text{C}$
$D = D_0 \exp(-0,31/kT)$ [32, 33]	α -фаза
$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,91/kT)$ [29]	β -фаза, 370–400°C
$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,90/kT)$ [28]	β -фаза
$D = D_0 \exp(-0,91/kT)$ [33]	β -фаза
$\sigma = \sigma_0 \exp(-1,31/kT)$ [29]	γ -фаза, 280–350°C
$\sigma = \sigma_0 \exp(-2,03/kT)$ [28]	γ -фаза, 300–369°C
$D = D_0 \exp(-1,30/kT)$ [33]	γ -фаза, 315–369°C
Cu_2HgI_4	
$\sigma = 23,3 \exp(-0,46/kT)$ [40]	α -фаза
$\sigma T = 21,9 \exp(-0,11/kT)$ [41]	α -фаза, 345–410 К
$\Theta = -0,11(10^3/eT) - 0,64$ [41]	α -фаза, 350–408 К
$\sigma = 2,45 \cdot 10^5 \exp(-0,77/kT)$ [40]	β -фаза
$\sigma T = 9,7 \cdot 10^3 \exp(-0,28/kT)$ [41]	β -фаза, 300–344 К
$\Theta = -0,27(10^3/eT) + 0,03$ [41]	β -фаза, 300–344 К

1	2
$(1-x)\text{Cu}_1-x\text{CdI}_2$ [49]	
$x = 0: \sigma T = 1,65 \cdot 10^3 \exp(-0,17/kT)$ $\Theta = -0,096(10^3/eT) - 0,42$	$T > 660 \text{ K}$ $T > 660 \text{ K}$
$x = 0,25: \sigma T = 6,42 \cdot 10^2 \exp(-0,15/kT)$ $\Theta = -0,078(10^3/eT) - 0,55$	$T > 530 \text{ K}$ $T > 530 \text{ K}$
$x = 0,33: \sigma T = 2,65 \cdot 10^2 \exp(-0,12/kT)$	$T > 510 \text{ K}$
$x = 0,50: \sigma T = 62,3 \exp(-0,07/kT)$ $\Theta = -0,066(10^3/eT) - 1,12$	$T > 505 \text{ K}$ $T > 505 \text{ K}$
$\text{Rb}_3\text{Cu}_6\text{Cl}_9$	
$\sigma T = 4,4 \cdot 10^3 \exp(-0,204/kT)$ [62]	293–413 K
$\sigma T = 6 \cdot 10^3 \exp(-0,22/kT)$ [63]	100–400 K
$\text{Rb}_3\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}$	
$\sigma = 1,9 \exp(-0,165/kT)$ [65]	25–150°C
$\text{Rb}_3\text{Cu}_5\text{Cl}_8$	
$\sigma T = 1,8 \cdot 10^4 \exp(-0,45/kT)$ [69] измерения вдоль оси 4	20–120°C, точный состав $\text{Rb}_3\text{Cu}_{4,97}\text{Cl}_{7,97}$
$\sigma T = 7,9 \cdot 10^3 \exp(-0,35/kT)$ [69]	298–420 K, точный состав $\text{Rb}_3\text{Cu}_{5,16}\text{Cl}_{8,16}$
RbCu_3Cl_4	
$\sigma = 3,67 \exp(-0,19/kT)$ [61]	25–90°C
$\sigma = 0,67 \exp(-0,14/kT)$ [61]	110–140°C
$\sigma T = 12,5 \exp(-0,1/kT)$ [50]	300–420 K
$\sigma T = 1,38 \cdot 10^6 \exp(-0,52/kT)$ [50]	420–500 K
$\Theta = -0,05(10^3/eT) - 0,4$ [50]	370–405 K
$\Theta = -0,1(10^3/eT) - 0,09$ [50]	405–450 K
$\text{Rb}_4\text{Cu}_9\text{Cl}_{13}$ [67]	
$\sigma = 6 \cdot 10^3 \exp(-0,21/kT)$ $\sigma \perp$ оси [111]	300–420 K
$\sigma = 2,1 \cdot 10^3 \exp(-0,2/kT)$ $\sigma \parallel$ оси [111]	300–420 K
$\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3+y}\text{I}_{2-y}$	
$y = 0: \sigma T = 9,1 \cdot 10^3 \exp(-0,112/kT)$ [97]	298–460 K
$\sigma T = 13,2 \cdot 10^3 \exp(-0,115/kT)$ [96]	29–90°C
$y = 0,2: \sigma T = \sigma_0 \exp(-0,104/kT)$ [98]	300–400 K
$y = 0,25: \sigma = 17,1 \exp(-0,073/kT)$ [96]	-25 – + 130°C
$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,2/kT)$ [96]	-140 – -25°C
$\sigma T = 8,9 \cdot 10^3 \exp(-0,113/kT)$ [96]	25–100°C
$\sigma T = 3,63 \cdot 10^3 \exp(-0,12/kT)$ [50]	310–400 K
$\sigma T = 1,16 \cdot 10^4 \exp(-0,16/kT)$ [50]	400–503 K
$\Theta = -0,07(10^3/eT) - 0,30$ [106]	-10 – + 130°C
$\Theta = -0,075(10^3/eT) - 0,61$ [50]	320–400 K
$\Theta = -0,13(10^3/eT) - 0,41$ [50]	400–475 K
$\Theta = -0,10(10^3/eT) - 0,27$ [50]	475–520 K
$y = 0,4: \sigma T = 7,9 \cdot 10^3 \exp(-0,117/kT)$ [97]	300–440 K
$\text{CsCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ [109]	
$\sigma T = 6,68 \cdot 10^3 \exp(-0,112/kT)$ $\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,77/kT)$	α -фаза, 431–505 K β -фаза, 418–431 K

1	2
$\sigma T = 8,77 \cdot 10^6 \exp(-0,577/kT) + 2,43 \cdot 10^{19} \exp(-1,538/kT)$	γ -фаза, 296–417 K
$\text{NH}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_3 + y\text{I}_{2-y}$ [108]	
$y = 0,1: \sigma(25^\circ\text{C}) = 0,21$	
$y = 0,33: \sigma T = \sigma_0 \exp(-0,15/kT)$	130–170°C
$y = 0,5: \sigma T = \sigma_0 \exp(-0,13/kT)$	130–170°C
$\text{TlCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ [112]	
$\sigma T = 11,8 \cdot 10^3 \exp(-0,125/kT)$	–46 – + 163°C
$\text{Rb}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Cu}_4\text{Br}_3\text{I}_2$ [116]	
$\sigma T = 4,36 \cdot 10^3 \exp(-0,091/kT)$	α -фаза, 458–502 K
$\sigma T = 23,1 \cdot 10^3 \exp(-0,158/kT)$	β -фаза, 428–458 K
$\text{RbCu}_4\text{Br}_3 + y\text{I}_{2-y}$ [114]	
$y = 0: \sigma T = 6,98 \cdot 10^3 \exp(-0,102/kT)$	α -фаза, 467–552 K
$\sigma T = 11,76 \cdot 10^3 \exp(-0,124/kT)$	β -фаза, 423–467 K
$y = 0,1: \sigma T = 6,78 \cdot 10^3 \exp(-0,103/kT)$	α -фаза, 452–551 K
$\sigma T = 12,2 \cdot 10^3 \exp(-0,126/kT)$	β -фаза, 429–452 K
$y = 0,35: \sigma T = 6,46 \cdot 10^3 \exp(-0,104/kT)$	α -фаза, 451–545 K
$\sigma T = 17,3 \cdot 10^3 \exp(-0,142/kT)$	β -фаза, 434–451 K
$\text{KCu}_4\text{Br}_3 + y\text{I}_{2-y}$ [115]	
$y = 0: \sigma T = 4 \cdot 10^3 \exp(-0,094/kT)$	α -фаза, $T > 443$ K
$\sigma T = 4,58 \cdot 10^3 \exp(-0,189/kT)$	β -фаза, 430–443 K
$y = 0,06: \sigma T = 3,75 \cdot 10^3 \exp(-0,09/kT)$	α -фаза, $T > 441$ K
$\sigma T = 3,44 \cdot 10^3 \exp(-0,175/kT)$	β -фаза, 427–441 K
$y = 0,125: \sigma T = 7,15 \cdot 10^3 \exp(-0,11/kT)$	α -фаза, $T > 436$ K
$\sigma T = 4,83 \cdot 10^3 \exp(-0,182/kT)$	β -фаза, 425–436 K
$y = 0,25: \sigma T = 6,19 \cdot 10^3 \exp(-0,102/kT)$	α -фаза, $T > 421$ K
$\sigma T = 3,46 \cdot 10^3 \exp(-0,164/kT)$	β -фаза, 407–421 K
$\text{NH}_4\text{Cu}_4\text{Br}_3 + y\text{I}_{2-y}$ [117]	
$y = 0: \sigma T = 3,8 \cdot 10^3 \exp(-0,088/kT)$	α -фаза, 463–485 K
$\sigma T = 13,16 \cdot 10^3 \exp(-0,137/kT)$	β -фаза, 390–463 K
$y = 0,1: \sigma T = 3,01 \cdot 10^3 \exp(-0,09/kT)$	α -фаза, 440–485 K
$\sigma T = 12,36 \cdot 10^3 \exp(-0,143/kT)$	β -фаза, 386–440 K
$y = 0,15: \sigma T = 2,51 \cdot 10^3 \exp(-0,089/kT)$	α -фаза, 437–485 K
$\sigma T = 13,44 \cdot 10^3 \exp(-0,152/kT)$	β -фаза, 384–437 K
CuPb_3Br_7	
$\sigma T = 2,56 \cdot 10^4 \exp(-0,37/kT)$ [50]	475–555 K
$\sigma = 23,55 \exp(-0,34/kT)$ [84]	475–550 K
$\sigma = 8,45 \exp(-0,23/kT)$ [83]	$T > 473$ K
$31\text{CuBr} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{CH}_3\text{Br}$ [9]	
$\sigma = 8,09 \exp(-0,147/kT)$	25–200°C
$\Theta = \Theta_0 - 0,092(10^3/eT)$	
$7\text{CuBr} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{CH}_3\text{Br}$ [9]	
$\sigma = 18,4 \exp(-0,178/kT)$	25–200°C
$\Theta = \Theta_0 - 0,09(10^3/eT)$	
$37\text{CuBr} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{Br}$ [9]	
$\sigma = 8,68 \exp(-0,14/kT)$	25–200°C
$\Theta = \Theta_0 - 0,122(10^3/eT)$	

1	2
9CuBr·C₆H₁₂N₂·2CH₃Br [9]	
$\sigma = 9,25 \exp(-0,155/kT)$ $\Theta = \Theta_0 - 0,122(10^3/eT)$	25–200°C
0,06DTDBr₂—0,94CuBr [4] (DTD≡N-N'-диметил-триэтилен-диамин)	
$\sigma = 22,9 \exp(-0,178/kT)$	25–100°C
CuZr₂(PO₄)₃	
$\sigma T = 2,6 \cdot 10^4 \exp(-0,502/kT)$ [135] $\sigma = 3,19 \exp(-0,42/kT)$ [138]	569–926 K 673–1273 K
CuTi₂(PO₄)₃ [139]	
$\sigma = 1,072$	573 K
Cu₂ZrSc(PO₄)₃ [142]	
$\sigma T = 6,62 \cdot 10^3 \exp(-0,36/kT)$	
K₂Cu(CNS)₃ [148]	
$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,14/kT)$ $\sigma = \sigma_0 \exp(-0,89/kT)$	30–104°C 104–138°C

Прямые измерения коэффициента диффузии методом радиоактивной метки указывают [32, 33] на высокую подвижность катионов меди в β- и α- фазах и резкий скачок коэффициента диффузии при фазовых переходах (рис. IV.2.4). Работы по ЯМР также свидетельствуют о высокой ионной подвижности катионов Cu⁺ в суперионной α-фазе: в [34] отмечалось сужение линий ЯМР-спектров, а в классической работе Бойса и Хубермана [35] было изучено изменение и спин-решеточной релаксации при переходе в разупорядоченную фазу.

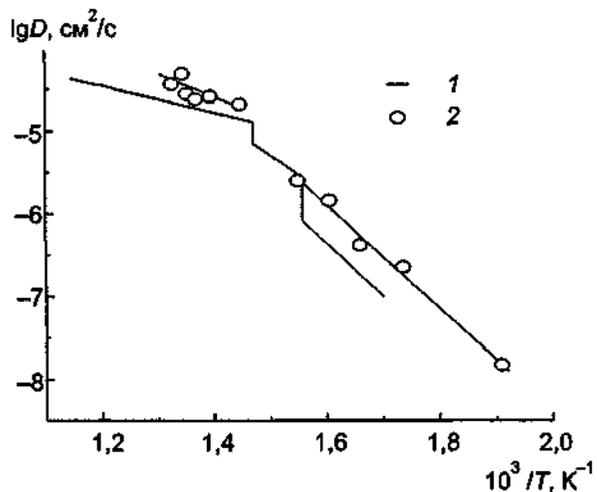


Рис IV.2.4. Температурная зависимость коэффициента диффузии ионов меди в CuI (1) (по данным [33]) и CuBr (2) (по данным [79])

2.1.1. Система CuI—HgI₂. В системе CuI—HgI₂ существует соединение Cu₂HgI₄ [36–38], имеющее низкотемпературную тетрагональную β-фазу, структура которой отличается от структуры β-Ag₂HgI₄. В результате фазового перехода при T≈340 K β-фаза переходит в разупорядоченную α-фазу, изоструктурную α-фазе Ag₂HgI₄ со структурой цинковой обманки. Катионы Cu⁺ и Hg²⁺ равномерно распределены по катионным позициям, занимая 3 из 4 дос-

тупных (4d) тетраэдрических мест (см. табл. 1.). Измерения теплоемкости [38] указывают на существование перехода 1-го рода при 339 К, и величина скрытой теплоты перехода составляет $\Delta H = 7,7$ кДж/моль (энтропия перехода $-22,6$ Дж/моль·К). В [38] также определена область существования соединения Cu_2HgI_4 .

Транспортные характеристики Cu_2HgI_4 были изучены в ряде работ [37,39–43], и кривые проводимости показаны на рис. IV.2.5. При $T \approx 340$ К наблюдается скачок проводимости, аномалия σ в окрестности 410 К связана, по мнению авторов [41], с влиянием либо элек-

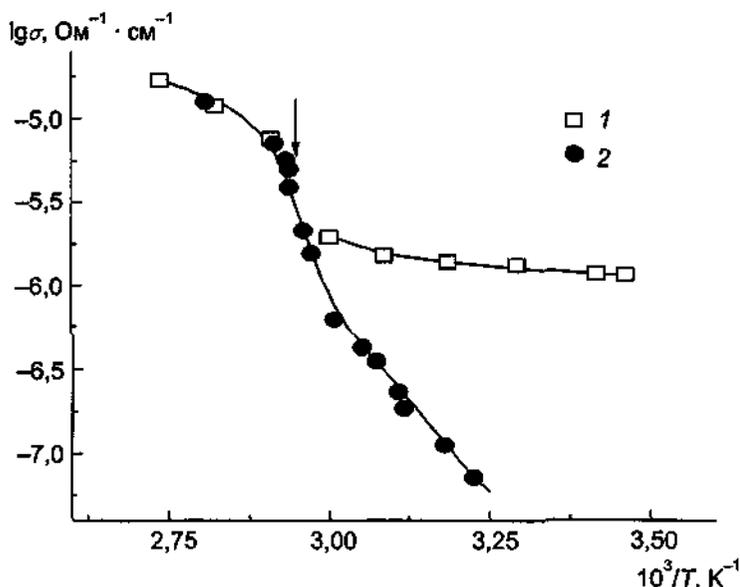


Рис. IV.2.5 Проводимость Cu_2HgI_4 ($T = 340$ К)
1 — по [40], 2 — по [42]

тронных носителей, либо подвижных катионов Hg^{2+} . Термоэлектрические измерения [41] также указывают (по знаку термоЭДС) на высокую подвижность именно катионов меди; в α -фазе значения теплоты переноса Q^* (табл. 2) и энергии активации проводимости ($E_\sigma = 0,11$ эВ, см. табл. 2) совпадают, что свидетельствует о применимости простейших моделей, описывающих транспортные свойства разупорядоченных фаз ТЭЛ.

Дебаевский характер релаксации был обнаружен в монокристаллах Cu_2HgI_4 при изучении диэлектрических потерь [44]. Энергия активации релаксационных процессов составила $0,42$ эВ (в диапазоне температур 300–350 К), что сравнимо с энергией активации проводимости в β -фазе (см. табл. 2).

При фазовом β - α -переходе также наблюдается изменение объема кристалла. из dilatометрических измерений было найдено [43], что $\Delta V/V = 4 \cdot 10^{-3}$ при температуре перехода $T_{\beta-\alpha} = 63^\circ\text{C}$. Применяя соотношение Клаузиуса—Клайперона

$$dT_{\beta-\alpha}/dP = T_{\beta-\alpha} (\Delta V/V) / (\Delta Q/V)$$

(где $\Delta Q/V$ — скрытая теплота перехода на единичный объем), удалось [43] оценить величину $dT_{\beta-\alpha}/dP$. Рассчитанное значение $dT_{\beta-\alpha}/dP = 2,25$ град./кбар сравнимо с величиной 3 град./кбар, найденной экспериментально.

Оптические свойства (ИК-спектры на отражение и прохождение, рамановские спектры) были изучены на монокристаллах Cu_2HgI_4 [45–47]. Используя соотношения Крамерса—Кронига, можно вычислить частотную дисперсию проводимости: на кривой $\sigma(\omega)$ при частоте

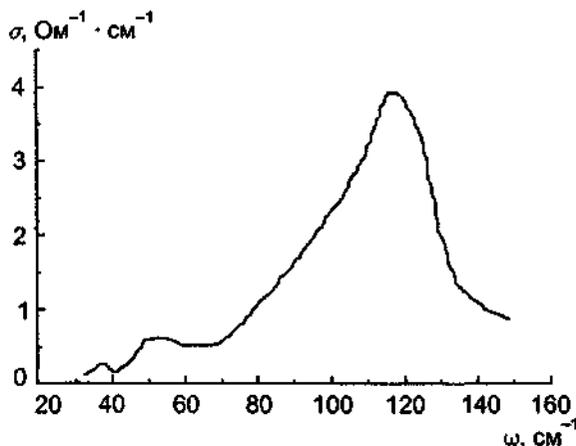


Рис. IV.2.6 Частотная зависимость проводимости Cu_2HgI_4 в оптическом диапазоне частот [45].

120 см^{-1} наблюдался пик (рис. IV.2.6). В диапазоне, отвечающем оптическим частотам, подвижные ионы взаимодействуют с соседями, что приводит к флуктуациям локального потенциала (во временной шкале флуктуации проходят за несколько пикосекунд).

Таким образом, катионы меди можно рассматривать (за короткий промежуток времени) как сильно демпфированные осцилляторы, и их поведение характеризуется частотой осцилляций. Частотная зависимость проводимости $\sigma(\omega)$ в этом случае описывается моделью прыжковой диффузии

$$\sigma(\omega) = (nq^2/m) \{ 1 / [-i\omega + \omega^2 / (-i\omega + \gamma)] \},$$

где n — число частиц с зарядом q и массой m ; γ — коэффициент затухания. Таким образом, зависимость $\sigma(\omega)$ имеет максимум при резонансной частоте ω_0 .

2.1.2. Система $\text{CuI}-\text{CdI}_2$. В системе $(1-x)\text{CuI}-x\text{CdI}_2$ было изучено [48, 49] несколько составов, имеющих высокую ионную проводимость. Соединение Cu_2CdI_4 испытывает два фазовых перехода [48]: $T_{\gamma-\beta} = 276^\circ\text{C}$ и $T_{\beta-\alpha} = 308^\circ\text{C}$. Это означает, что CdI_2 “стабилизирует” высокотемпературную α -фазу CuI при значительно более высокой температуре, чем HgI_2 (напомним, что $T_{\beta-\alpha}(\text{Cu}_2\text{HgI}_4) = 67^\circ\text{C}$). Однако температура $T_{\beta-\alpha}$ -перехода уменьшается до 227°C при увеличении концентрации x до 0,5 (рис. IV.2.7). Наилучшим ионным проводни-

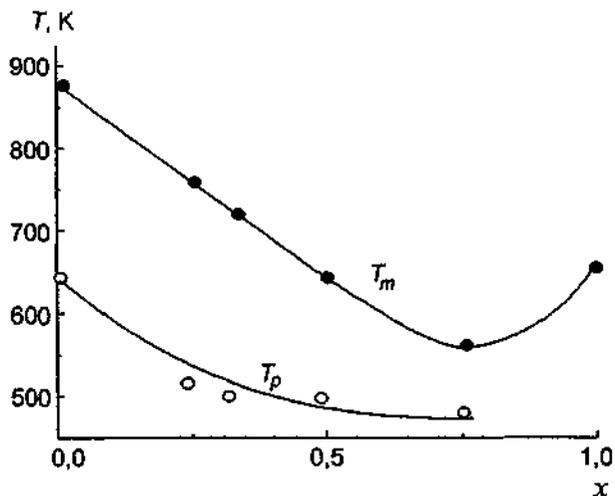


Рис. IV.2.7 Температура плавления (T_m) и температура фазового перехода (T_p) в системе $(1-x)\text{CuI}-x\text{CdI}_2$ (по [49])

ком с высокой проводимостью и хорошей стабильностью является соединение Cu_3CdI_5 ($x = 0,25$) [50]. Величины проводимости, энергии активации проводимости и теплоты переноса, определенные из термоэлектрических измерений, приведены в табл. 2. Данные по проводимости в оптическом (рамановское и ИК-рассеяние) диапазоне $30\text{--}150\text{ см}^{-1}$ были получены в [51].

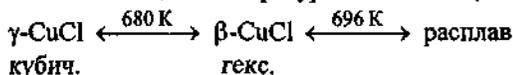
2.1.3. Система CuI—ZnI_2 . В системе CuI—ZnI_2 образуются [52] (при комнатной температуре) твердые растворы, обладающие высокой ионной проводимостью при температурах, превышающих 150°C . Наибольшая величина σ , достигнута для составов 4CuI—ZnI_2 : $\sigma = 1,8 \cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 250°C , т.е. в восемь раз больше проводимости чистого иодида меди.

2.1.4. Система CuI—KI . При изучении фазовой диаграммы системы CuI—KI было найдено только одно промежуточное соединение KCu_4I_5 , стабильное в небольшом температурном диапазоне от 257 до 332°C [48, 53]. Из сравнения σ и E_σ с соответствующими величинами для RbAg_4I_5 авторы работ [48, 53] сделали вывод о разупорядоченной структуре KCu_4I_5 , что подтверждено результатами работы Бонино и Лаззари [54]: $\sigma = 0,1\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ при 300°C и $E_\sigma = 0,09\text{--}0,16\text{ эВ}$ [48, 54].

В системах CuI—RbI [48, 53] и CuI—PbI_2 [55, 56] материалов с высокими значениями σ , не обнаружено.

2.2. Хлорид меди и псевдобинарные материалы на его основе

Хлорид меди имеет [57, 58] две температурные модификации — низкотемпературную кубическую фазу со структурой цинковой обманки ($T < 680\text{ К}$) и высокотемпературную гексагональную фазу в диапазоне от 680 К до температуры плавления (696 К) (см. табл. 1):



Ионная проводимость чистого CuCl мала [59, 60] ($10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 500 К , рис. IV.2.3), поэтому поиск новых проводящих соединений осуществлялся в различных бинарных системах.

2.2.1. Система CuCl—RbCl . При изучении системы CuCl—RbCl Мацуи и Вагнер указали [48, 61] на существование двух ионных проводников — RbCu_3Cl_4 и $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{Cl}_5$, причем величина проводимости RbCu_3Cl_4 при комнатной температуре составляет $2,25 \cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, что на 4–5 порядков выше проводимости CuCl . Измерения проводимости и термоЭДС ТЭЛ RbCu_3Cl_4 в диапазоне температур $300\text{--}500\text{ К}$ указывают [50] на существование аномалии в районе $410\text{--}420\text{ К}$, что проявляется в скачке термоЭДС и изменении энергии активации проводимости (рис. IV.2.8 и табл. 2). По данным [7] в системе CuCl—RbCl высокопроводящим является соединение состава $\text{RbCu}_7\text{Cl}_{10}$, однако тщательные исследования Швецова и Вьборнова указывают [62, 63] на существование однофазного продукта иного состава — RbCu_2Cl_3 . ТЭЛ состава RbCu_2Cl_3 в широком интервале температур от 100 до 400 К не испытывает фазовых переходов, а его проводимость $\sim 5 \cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре (см. рис. IV.2.1). Уточненная диаграмма состояния системы CuCl—RbCl показана на рис. IV.2.9 [64]. Из анализа фазовой диаграммы следует, что в области $60\text{--}80\text{ мол.}\%$ CuCl существует единственное соединение RbCu_2Cl_3 , которое образуется в результате протекания перитической реакции. В то же время Канно и др. [65] указывают на образование соединения $\text{Rb}_3\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}$ ($70\text{ мол.}\%$ CuCl), которое, однако, нестабильно при комнатной температуре. Электропроводность $\text{Rb}_3\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}$ при 25°C составляет $3,32 \cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а ее чисто ионный характер был подтвержден прямыми измерениями чисел переноса методом Тубандта.

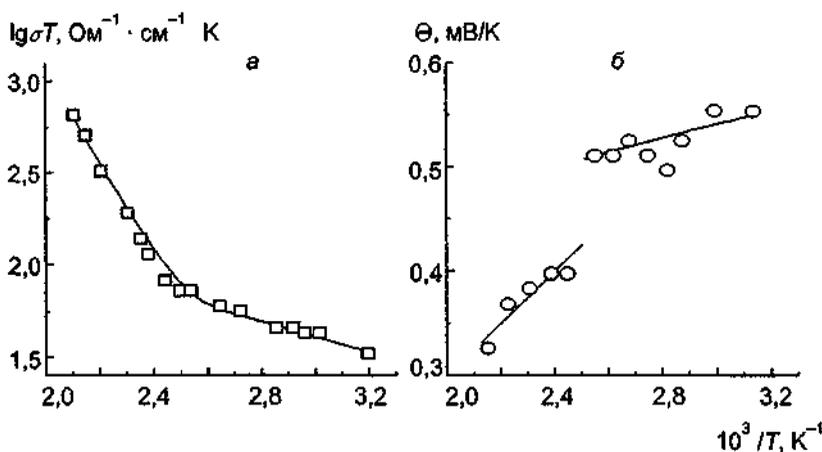


Рис IV 2 8 Проводимость (а) и термоЭДС (б) ТЭЛ RbCu₃Cl₄ (по данным [50])

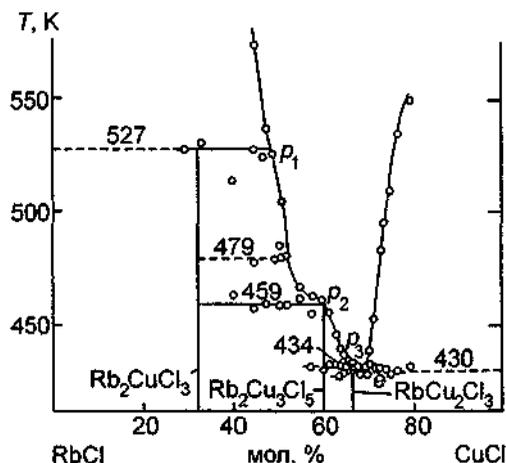


Рис IV 2 9 Диаграмма состояния системы RbCl — CuCl (p_1 — 48,5, p_2 — 61,0, p_3 — 67,0, e — 69,5 мол. % CuCl) [64]

Исходя из структурных данных, Геллер сделал предположение [66, 67], что в исследованной системе проводящими могут оказаться фазы состава Rb₄Cu₉Cl₁₃ (см. рис. IV.2.1) и Rb₁₈Cu₃₁Cl₄₉. Состав Rb₃Cu₇Cl₁₀, приведенный Такахаси, по данным [66] является смесью Rb₄Cu₉Cl₁₃ и CuCl. Кристаллы Rb₄Cu₉Cl₁₃ имеют ромбоэдрическую симметрию (пр.гр $R\bar{3}c$), и элементарная ячейка содержит 12 формульных единиц. Отметим наиболее интересные аспекты кристаллической структуры Rb₄Cu₉Cl₁₃: 108 катионов Cu⁺ распределены по 11 наборам тетраэдрических позиций и одному набору позиций с 3-кратной координацией относительно анионов Cl⁻, которые не имеют общих граней, а соединяются через полиэдры (тетраэдры, пирамиды и октаэдры), образованные ионами Cl⁻. Таким образом создаются каналы проводимости, построенные как полностью заселенными позициями Cu⁺, так и полностью свободными (при комнатной температуре и нулевом электрическом поле). В каналах проводимости ряд позиций в пирамидах расположен близко от ионов Rb⁺, потому ионам Cu⁺ не просто пройти через эти места (т.е. необходимо затратить дополнительную энергию). Вероятно, при наложении электрического поля катионы меди также в течение очень корот-

кого времени могут располагаться в октаэдрах (т.е. “время жизни” в данных позициях очень мало). Большинство мест для Cu^+ либо полностью заселены, либо вакантны, и может наблюдаться сильная корреляция между катионами меди, так как при движении каждый ион Cu^+ должен “освобождать” свое место приходящему с другой позиции иону. В этом смысле $\text{Rb}_4\text{Cu}_3\text{Cl}_{13}$ является необычным кристаллическим ТЭЛ, поскольку в образовании каналов проводимости участвуют полностью заселенные позиции.

Казалось, что ионам Cu^+ потребуется значительная энергия для перехода из полностью заселенных позиций в соседнюю позицию, что приведет к большой величине энергии активации проводимости. Однако экспериментальные значения энергии активации составляют 0,21 эВ при измерениях σ , перпендикулярно направлению [111] и 0,20 эВ — вдоль [111] [67], т.е. соответствуют значениям, типичным для ТЭЛ. Это свидетельствует о сильно коррелированном движении катионов меди.

Соединения $\text{Rb}_{18}\text{Cu}_{31}\text{Cl}_{49}$ [68] и $\text{Rb}_{72}\text{Cu}_{119}\text{Cl}_{191}$ [69] (оба состава имеют приближенную химическую формулу $\text{Rb}_3\text{Cu}_5\text{Cl}_8$) были получены в виде монокристаллов и имеют не очень высокую проводимость $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре (см. табл. 2).

2.2.2. Система $\text{CuCl}-\text{CdCl}_2$. Мацуи и Вагнер [48] сообщили о синтезе двух проводящих “фаз” Cu_4CdCl_6 и Cu_2CdCl_4 в системе $\text{CuCl}-\text{CdCl}_2$ (строго говоря, фаза Cu_2CdCl_4 представляет смесь Cu_4CdCl_6 и CdCl_2). Соединение Cu_4CdCl_6 испытывает γ - β -переход при 330°C (в отличие от 407°C для чистого CuCl), и энергия активации проводимости в β -фазе составляет 0,26 эВ.

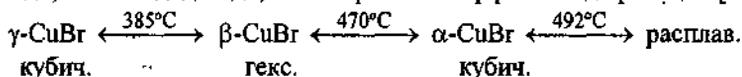
Твердые растворы со структурой типа $\alpha\text{-CuI}$, стабильные при $T > 321^\circ\text{C}$, были изучены в [70]. Проводимость состава Cu_2CdCl_4 составляет $10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (энергия активации 0,25 эВ).

2.2.3. Система $\text{CuCl}-\text{MnCl}_2$. В этой системе найдена [70] проводящая фаза примерного состава Cu_2MnCl_4 , существующая при $T > 361^\circ\text{C}$ и имеющая проводимость $6 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 400°C ($E_a = 0,19$ эВ).

2.2.4. Система $\text{CuCl}-\text{TlCl}$. В системе $\text{CuCl}-\text{TlCl}$ было обнаружено [71] два соединения CuTl_2Cl_3 и $\text{Cu}_2\text{Tl}_3\text{Cl}_5$. Первое из них является диэлектриком, а второе, $\text{Cu}_2\text{Tl}_3\text{Cl}_5$, стабильное в температурной области от 95 до 210°C , имеет проводимость $2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 100°C (соответствующая энергия активации $E_a = 0,21$ эВ).

2.3. Бромид меди и псевдобинарные материалы на его основе

Бромид меди, как и иодид меди, имеет три полиморфные модификации [17, 72–76]



Структуры γ - и β -фаз CuBr совпадают со структурами фаз CuI , однако в высокотемпературной кубической фазе CuBr имеет ОЦК-решетку брома ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$), а CuI — ГЦК-решетку иода ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).

Бромид меди переходит в α -фазу при более высокой температуре, чем иодид меди (407°C), поэтому можно было ожидать больших значений проводимости в CuI . Однако ионная проводимость CuBr даже в β -фазе превосходит σ , α -фазы CuI [26, 48, 77, 78] (см. рис. IV.2.3). Возможно, это связано с большим разупорядочением подрешетки меди в β -фазе CuBr ; такой вывод был сделан [78] на основе анализа данных измерений теплоемкости [72], поскольку C_p в β -фазе уменьшается (что отличается от поведения C_p для CuI).

С помощью *in situ* метода радиоактивного изотопа в [79] были определены коэффициенты диффузии Cu^+ в γ -, β - и α -фазах CuBr (см. рис. IV.2.4). В γ - и β -фазах диффузия описывается аррениусовской зависимостью с энергиями активации 1,27 и 0,324 эВ.

Микроскопические аспекты движения катионов Cu^+ в CuBr изучались в [80, 81]. Допирование CuBr катионами Cs^+ увеличивает, как и ожидалось, проводимость γ -фазы и слабо сказывается на транспортных свойствах β -фазы [82].

2.3.1. Система $\text{CuBr}-\text{PbBr}_2$. В системе $\text{CuBr}-\text{PbBr}_2$ было обнаружено одно высокопроводящее соединение CuPb_3Br_7 [50, 83, 84], которое стабильно выше 160°C (температура плавления 300°C). Величина σ , составляет $3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [83] и $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [50] при 200°C (электронная проводимость $\sigma_{e1} < 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [83]), а энергия активации проводимости варьируется от 0,25 [83] до 0,34 эВ [84] (см. табл. 2). Из температурной зависимости коэффициента термоЭДС в области 475–550 К получено [50, 84] значение теплоты переноса, равное 0,33 эВ, которое совпадает с энергией активации проводимости.

Соединение CuPbBr_3 имеет электронно-дырочную проводимость $\sigma_h = 3,01 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 22°C [85].

2.4. Тройные системы на основе галоидов меди

2.4.1. Система $\text{CuCl}-\text{CuI}-\text{RbCl}$. В настоящее время максимальное значение ионной проводимости при комнатной температуре имеет ТЭЛ состава $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$, который впервые был синтезирован Такахаси [7] при изучении тройной системы $\text{CuCl}-\text{CuI}-\text{RbCl}$. Температурная зависимость σ , вплоть до точки плавления 234°C показана на рис. IV.2.1; в районе 25°C наблюдается изменение энергии активации. При комнатной температуре $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ имеет $\sigma_i = 0,34 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [7, 86] (см. табл. 1), в то время как электронная составляющая проводимости намного меньше: $\sigma_{e1} \approx 5 \cdot 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, с энергией активации $E_{a1} \approx 1 \text{ эВ}$ [87] (число переноса по меди $t_{\text{Cu}^+} = 1$ в диапазоне 300–450 К [88]).

Структурные исследования позволили Геллеру [89, 90] сделать предположение, что в системе $\text{CuCl}-\text{CuI}-\text{RbCl}$ чисто стехиометрический материал имеет химическую формулу $\text{RbCu}_4\text{I}_2\text{Cl}_3$ (температура плавления 200°C), а нестехиометрический состав может быть записан в виде $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3+y}\text{I}_{2-y}$ ($0,02 \leq y \leq 0,4$). Этот твердый раствор включает состав $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3(\text{I}_{1,75}\text{Cl}_{0,25})$ (или $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$).

Стехиометрический $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ термодинамически стабилен в очень узком температурном интервале $473 \pm 15 \text{ К}$, в то время как твердые растворы $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3+y}\text{I}_{2-y}$ ($0,02 \leq y \leq 0,40$; температура синтеза менее 478 К) стабильны от 78 К до температуры синтеза, которая зависит от y . Стехиометрический состав $\text{RbCu}_4\text{I}_2\text{Cl}_3$ с помощью холодной обработки (например, многократным перетираем, прессованием) может быть переведен [90] в новую некубическую фазу вероятного состава $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3(\text{I}_{1,96}\text{Cl}_{0,04})$ с малой примесью CuI . (Новая фаза при нагреве выше 348 К переходит в кубическую фазу.) Токумото с сотр. [91] считают, что при температуре синтеза 400 К область стабильности твердых растворов расширяется и составляет $-0,2 \leq y \leq 0,5$. Метод синтеза существенным образом влияет на характеристики получаемых твердых растворов, поэтому в [92] было предложено применять методы направленной кристаллизации и зонного выравнивания. Предварительно галогениды меди обрабатывали в атмосфере газообразных галоидангенов, а затем подвергали зонной перекристаллизации в вакууме. Для удаления углеродсодержащих примесей в хлориде рубидия использовали вертикальную направленную кристаллизацию в вакууме.

После очистки смесь галогенидов меди и рубидия состава $2\text{CuCl}:\text{CuI}:\text{RbCl}$ подвергали направленной кристаллизации в горизонтальной и вертикальной модификациях и зонному выравниванию. В случае вертикальной направленной кристаллизации фронт кристаллизации двигался как сверху вниз, так и снизу вверх, скорость перемещения 2 мм/ч . Для зонной плавки скорость перемещения нагревателя была 10 мм/ч с числом прохода зоны 6.

Для очистки хлорида одновалентной меди применили [93] метод вакуумной дистилляции в присутствии кристаллической меди, необходимой для восстановления CuCl_2 . Очистку иодида меди проводили [93] путем промывания исходного продукта разбавленной иодистоводородной кислотой и фильтрования расплава через кварцевую вату в инертной атмосфере. Для получения $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3,2}\text{I}_{1,8}$ заданного состава в [94] было предложено использовать метод центробежного распыления расплава в инертной атмосфере.

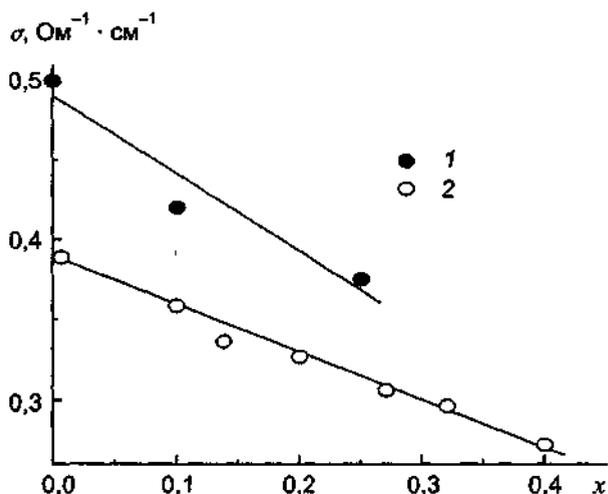
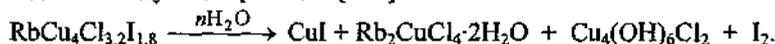


Рис. IV.2.10. Проводимость ТЭЛ системы $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3+y}\text{I}_{2-y}$ ($T = 25^\circ\text{C}$)
1 — по [96]; 2 — по [97]

Ионная проводимость изученных ТЭЛ $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3+y}\text{I}_{2-y}$ колеблется и по данным разных авторов составляет 0,39 [7], 0,5 [95, 96], 0,35 Ом⁻¹·см⁻¹ [92] при 300 К для $y = 0$ и уменьшается с увеличением y (рис. IV.2.10). Параметры температурных зависимостей проводимости приведены в табл. 2, а сами $\sigma(T)$ показаны на рис. IV.2.1. При $T < 300$ К наблюдается отклонение от аррениусовской зависимости на кривых $(\ln \sigma, 1/T)$: Такахаси [7] отмечал резкое уменьшение энергии активации проводимости при 248 К, в то время как Геллер [97] указывал на аномалию проводимости при 250 К. В [98] указывалось на плавное увеличение энергии активации проводимости при $T < 300$ К. Наблюдаемые эффекты связаны, возможно, с низкотемпературными фазовыми переходами, которые фиксировались методом ДСК при 250 [99], 247, 223 и 163 К [100] для составов с $y = 0,025$ и при 150 К для состава с $y = 0,335$ [101].

ТЭЛ $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3+y}\text{I}_{2-y}$ неустойчивы во влажной атмосфере и быстро разлагаются в присутствии паров воды по следующей реакции [102]:



Изменение фазового состава (появление соединения двухвалентной меди) материала было необратимым и приводило к снижению электропроводности.

Для уменьшения электронной составляющей проводимости (до 10 раз) вводили [103] легирующую добавку Cu_2S (до 0,93%), при этом ионная проводимость несколько увеличивалась.

Структура ТЭЛ $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3+y}\text{I}_{2-y}$ была изучена на монокристаллах [89] с $y = 0$ при комнатной температуре и порошках $\text{RbCu}_4\text{I}_{1,75}\text{Cl}_{3,25}$ и $\text{RbCu}_4\text{I}_{1,8}\text{Cl}_{3,2}$ [98, 104]. Все твердые растворы имеют кубическую структуру типа $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, пр.гр. P4₁32. Параметры решетки представлены в табл. 1.

Нейтрондифракционные эксперименты в диапазоне 50–300 К [98] указывают, что 16 ионов Cu^+ распределены по 56 позициям, которые собраны в 3 набора — Cu(1), Cu(2) и Cu(3). Заселенности двух наборов по 24 места примерно равны, а 8-кратный набор почти не содержит атомов меди. Каналы проводимости образованы чередованием позиций —Cu(1)—Cu(2)—Cu(1)—, а позиции Cu(3) не участвуют в создании проводящих путей. Тем не менее, как видно из рис. IV.2.11, по мере повышения температуры заселенность позиций Cu(3) уменьшается, так как часть Cu^+ переходит в позиции Cu(2), т.е. увеличивается концентрация проводящих частиц, что и проявляется как нелинейность зависимостей $\lg\sigma(T)$, $1/T$ (рис. IV.2.1).

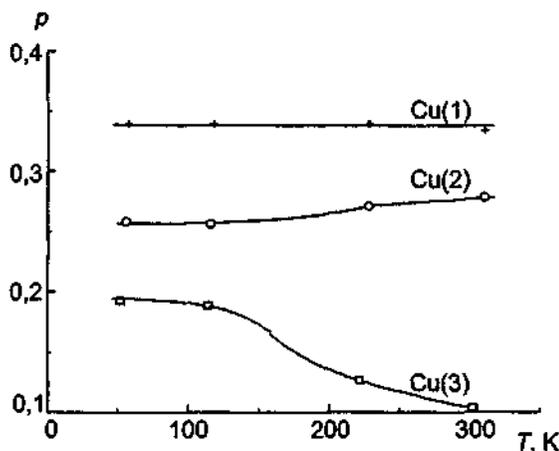


Рис. IV.2.11 Заселенность позиций (ρ) ионов меди в ТЭЛ $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3+2y}\text{I}_{2-y}$ при разных температурах (по [98])

Термоэлектрические свойства $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3+2y}\text{I}_{2-y}$ были изучены в [50, 105, 106]. Для состава с $y = 0,25$ теплоты переходов, определенные из зависимостей $\Theta(T)$, составляют 0,07–0,13 эВ, что близко к значению энергий активаций проводимости. Энергии активации движения катионов меди, определенные из измерений ЯМР ^{63}Cu [107], практически совпадают с энергиями активации проводимости и варьируются от 0,094 до 0,125 эВ при изменении параметра y в $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3+2y}\text{I}_{2-y}$ от 0 до 0,25.

В целом ряде работ [108–117] были сделаны, часто успешные, попытки синтеза новых медьпроводящих электролитов замещением атомов в базовом материале $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3+2y}\text{I}_{2-y}$. Полному или частичному замещению подвергались как катионы, так и анионы, входящие в состав химической формулы: $\text{Rb} \rightarrow \text{NH}_4$ [108] или Cs [109–111], или Ti [112], $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ [114], $\text{Rb} \rightarrow \text{K}$ и $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ [115–116], $\text{Rb} \rightarrow \text{NH}_4$ и $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ [117].

Высокотемпературные и высокопроводящие α -фазы полученных материалов изоструктурны $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$; во всех соединениях низкотемпературные фазы имеют более низкие значения электропроводности и более высокие величины энергии активации проводимости. Основным недостатком синтезированных материалов являются недостаточно широкие области существования высокопроводящих фаз; некоторые характеристики материалов представлены в табл. 2.

2.5. Твердые электролиты на основе галоидов меди с замещением органическими ионами

Аналогично системам на основе AgI в системах галогенид меди—галогенид азотсодержащих органических радикалов были получены новые высокопроводящие материалы [2–6, 118–121]. Такахаши с сотр. [2, 3, 6, 119] синтезировали ТЭЛ в квазибинарных системах га-

лоид меди — различные галоиды аммония, замещенные группами пиперидина, морфолина и сульфония. Величины проводимости наилучших составов достигают значений $\sigma, \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре (табл. 2), а температурные зависимости ряда материалов показаны на рис. IV.2.1 и IV.2.12. Отметим, что в отличие от серебропроводящих систем использование больших по размеру органических ионов не всегда приводит к получению материалов с хорошими транспортными характеристиками. Так, например, в системе иодид меди—иодид 1-метил-пиридин не удалось синтезировать хорошо проводящие соединения, а при использовании ионов 1-метил-пиперидина, имеющих почти тот же размер, что и ионы 1-метил-пиридина, были найдены составы с высокой проводимостью — до $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C [6]. Такой эффект может быть связан с тем, что кроме размерного фактора нужно учитывать и пространственную структуру органического иона. Например, ионы N-метил-пиридина и N-метил-пирролидина имеют планарную “структуру”, а ионы тетраметиламмония—тетраэдрическую.

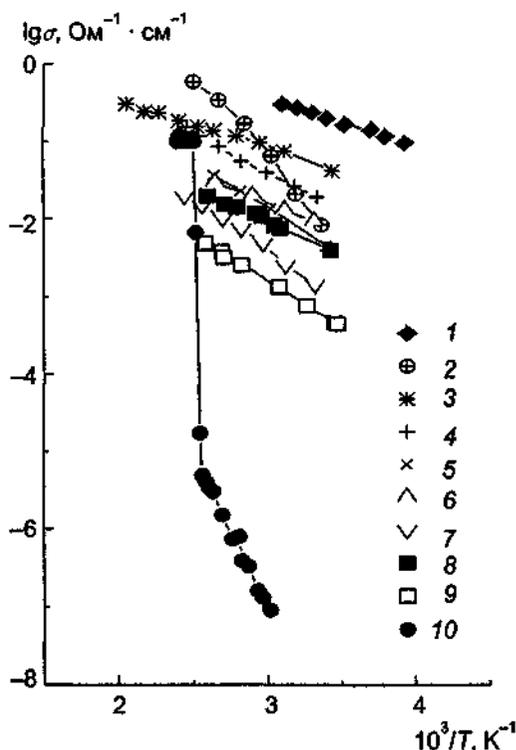


Рис IV 2 12 Температурные зависимости проводимости ТЭЛ в разных системах

1 — $0,875\text{CuBr} - 0,225 \text{ N,N'-дигидроэтилендиамин-хлорид}$ (по [5]), 2 — $17\text{CuCl}_3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (по [3]), 3 — $7\text{CuBrC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr}$ (по [3]), 4 — $7\text{CuBrC}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{CH}_3\text{Br}$ (по [12]), 5 — $7\text{CuCl}_3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HCl}$ (по [2]), 6 — $7\text{CuBrC}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HBr}$ (по [2]), 7 — $17\text{CuCl}_3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{CH}_3\text{I}$ (по [2]), 8 — $6\text{CuBrC}_3\text{H}_{11}\text{NCH}_3\text{Br}$ (по [6]), 9 — $6\text{CuCl}_3\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NCH}_3\text{I}$ (по [6]), 10 — $0,16\text{C}_3\text{H}_{10}\text{SCH}_3\text{Br} - 0,84\text{CuBr}$ (по [119])

В сульфониевых системах наивысшие значения проводимости показывают составы $0,166\text{C}_3\text{H}_{10}\text{SCH}_3\text{I} - 0,834\text{CuI}$ и $0,166\text{C}_4\text{H}_9\text{OSCH}_3\text{I} - 0,834\text{CuI}$: при комнатной температуре $\sigma, = 1,4 \cdot 10^{-3}$ и $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно [119].

Энергии активации проводимости малы и составляют 0,1–0,2 эВ, что свидетельствует о структурном разупорядочении медьпроводящих ТЭЛ. Действительно, в единственной структурной работе [120] Геллером с сотр. было показано, что в сложном пиридин-бромиде меди $\text{Pyr}_2\text{Cu}_5\text{Br}_7$ (где $\text{Pyr} = (\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2)^+$) 20 катионов меди распределены по 52 тетраэдрическим позициям. В орторомбических кристаллах $\text{Pyr}_2\text{Cu}_5\text{Br}_7$ (пр.гр. $\text{P}2_12_1$, $a = 13,09 \text{ \AA}$, $b = 14,04 \text{ \AA}$, $c = 11,78 \text{ \AA}$) можно выделить “прямые” каналы проводимости вдоль направле-

ний [100] и [010] и еще два “скрученных” канала вдоль оси [001]. Эти каналы пересекаются, образуя тем самым трехмерную сеть для движения катионов меди.

Измерения термоЭДС медьпроводящих органических солей показывают [9] (см. табл. 2), что теплота переноса меньше энергии активации проводимости. Полученные электрофизические характеристики медьпроводящих материалов очень близки к аналогичным характеристикам “серебряных” ТЭЛ. Это может свидетельствовать о том, что механизм проводимости в “медных” ТЭЛ весьма похож на механизм транспорта в серебропроводящих суперionных материалах.

2.6. Тройные соединения меди

Тройные соединения меди CuTeX , где $X = \text{Cl}, \text{Br}$ и I , были синтезированы и изучены Рабенау с соотр. в 70-х годах [122–127]. Как было показано [125, 126], все соединения обладают при температурах выше 400 К достаточно высокой (более $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) ионной проводимостью (рис. IV.2.13), обусловленной переносом ионов Cu^+ .

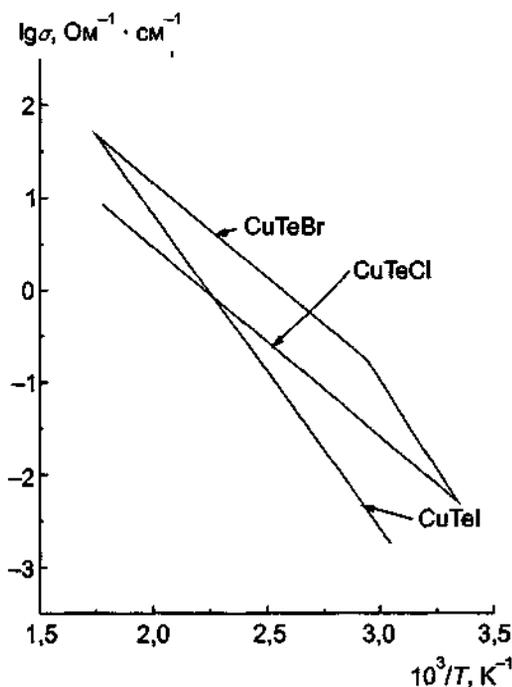


Рис IV 2 13 Температурные зависимости ионных проводников CuTeX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (по данным [126])

Наиболее проводящий материал, CuTeBr , был выращен в виде монокристаллов [128] из расплава методом Бриджмена. Откачанная ампула со стехиометрической смесью порошков Te и CuBr нагревалась до 753 К и опускалась в печи со скоростью 10 мм/день. Полученные кристаллы имели размеры до 2 см в длину и несколько миллиметров в диаметре. Большие кристаллы, диаметром до 1 см, требовали использования модифицированного метода Бриджмена.

Как показали структурные исследования [122], все кристаллы имеют тетрагональную симметрию, пр.гр. $I4_1amd$, с параметрами решетки, приведенными в табл. 1. Основная особенность структуры кристаллов CuTeX заключается в статистическом заселении разрешенных позиций для ионов Cu^+ (табл. 3), т.е. в разупорядочении подрешетки атомов меди. Именно этот факт и обуславливает высокую ионную проводимость рассматриваемых мате-

риалов. Об этом же свидетельствуют и данные ЯМР-исследований [129], указывающие на определяющую роль Cu(3) и Cu(4) позиций для ионного транспорта в CuTeX.

Таблица 3. Заселенность позиций для Cu⁺ в CuTeX [124]

Атом	Коорд. число	CuTeI, 20°C	CuTeBr		CuTeCl, 20°C
			20°C	100°C	
Cu(1)	8	0,34	0,26	0,35	0,42
Cu(2)	8	0,23	0,19	0,14	0,07
Cu(3)	16	0,52	0,51	0,60	0,66
Cu(4)	16	0,20	0,26	0,15	0,08

CuTeBr испытывает фазовый переход при 69°C, который регистрируется также калориметрическими и рентгеноструктурными методами [124]. В результате этого перехода 1-го рода из орторомбической в тетрагональную фазу происходит разупорядочение атомов Cu и их перераспределение по различным позициям. Поскольку переход сопровождается очень малыми структурными возмущениями (изменение объема элементарной ячейки составляет 0,3 % и теплота перехода 100 кал/моль), то монокристаллы не разрушаются при проходе через температуру фазового превращения.

Исследования ионной проводимости указывают на существование анизотропии проводимости в CuTeBr [128, 130]. Максимальная проводимость наблюдается при измерениях вдоль оси *c*. При замещении Br⁻ → I⁻, т.е. на анион большего радиуса, проводимость уменьшается; противоположный эффект наблюдается при замещении анионов брома на анион Cl⁻ с меньшим радиусом [131]. При наложении давления (более 0,3 кбар) кристалл переходит в новую фазу [130], при этом проводимость образца увеличивается. Спектры поглощения монокристаллов CuTeBr в диапазоне 40–90 ГГц также указывают на существование аномалии в области фазового перехода [132].

Недавно сообщалось [133, 134] об обнаружении низкотемпературных фазовых переходов при 230 К в CuTeBr и 281 К в CuTeI.

2.7. Другие соединения с проводимостью по ионам меди

2.7.1. Соединения с каркасной структурой типа NASICON. В 1983 г. был синтезирован [135] новый медьпроводящий ТЭЛ CuZr₂(PO₄)₃, имеющий структуру типа NASICON. Кристаллический каркас таких материалов образован из тетраэдров PO₄, имеющих общие вершины с ZrO₆-октаэдрами; атомы меди располагаются в пустотах каркаса (более подробное описание структуры см. в § 4 гл. IV). В последующих работах [136–142] были изучены свойства CuTi₂(PO₄)₃, CuTiZr(PO₄)₃, CuTiCr(PO₄)₃, Cu₂ZrSc(PO₄)₃. Электрические характеристики этих соединений сравнимы с характеристиками аналогичных натрийсодержащих материалов, т.е. проводимость около 10⁻³ Ом⁻¹·см⁻¹ при 600 К и энергия активации 0,4–0,5 эВ (см. табл. 2).

Для медьсодержащих соединений со структурой NASICON детальные структурные исследования методом EXAFS [143–145] указывают на образование необычных Cu¹-Cu¹ пар с очень коротким расстоянием в 2,40 Å для CuZr(PO₄)₃. Наличие таких пар проявляется в особенностях люминисценции кристаллов [143–146]. Возможность меди пребывать в двух разных валентных состояниях с одновременным существованием высокой подвижности Cu приводит к высокой каталитической активности насиконоподобных соединений [147].

В системе CuCNS—KCNS было обнаружено [148], что соединение K₂Cu(CNS)₃ имеет достаточно высокую Cu⁺-ионную проводимость: σ(30°C) = 5·10⁻³ Ом⁻¹·см⁻¹.

Фосфаты $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_7$ имеют смешанную ионно-электронную проводимость [142–149], причем число переноса по ионам меди составляет $t_{\text{Cu}^+} = 0,29$ в диапазоне температур от 567 до 810 К.

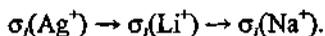
2.7.2. Соединения со структурой аргиродитов. Семейство аргиродитов (название произошло от минерала аргиродита Ag_3GeS_6) имеет общую химическую формулу $\text{A}^{m+1}_{(12-n-x)_m}\text{B}^{n+}\text{X}^{2-}_{6-x}\text{Y}^{1-}$ ($0 < x < 1$), где $\text{A} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$; $\text{B} = \text{Ga}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$; $\text{X} = \text{S}^{2-}, \text{Te}^{2-}$; $\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$. Высокая ионная проводимость ($\sigma_i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 К), обусловленная переносом ионов одновалентной меди, была обнаружена в $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$; электронная составляющая проводимости очень незначительна — $\sigma_{el} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ $\sigma_i = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 473 К, а для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ $\sigma_i = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 К [150, 151].

Образцы $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Y}$ кристаллизуются из паровой фазы при 950 К методом химических транспортных реакций. В качестве транспортирующего агента хорошие результаты были достигнуты при использовании PSCl_3 , Cl и моногалогенидов меди [150, 152]. Температурные зоны поддерживались в интервале 850–1100 К, с разностью температур между зонами 30–50 К. Монокристаллы $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ имели вид оранжевых пластин, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ — красных, с размерами до $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}$ [152] и $10 \times 10 \times 4 \text{ мм}$ [153]. Кристаллы при комнатной температуре имеют кубическую структуру (пр.гр. $F43m$, $z = 4$, $a = 9,728 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ и $a = 9,791 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$), причем ионы Cu^+ неполностью заселяют три набора позиций [153, 154]. При понижении температуры кристаллы испытывают фазовые переходы, которые проявляются при изучении электрических и оптических свойств [155–158].

2.8. Стеклообразные медьпроводящие твердые электролиты

Как уже отмечалось, среди серебропроводящих электролитов большой интерес представляют стеклообразные (аморфные) материалы, что связано главным образом с технологическими преимуществами получения и использования таких стеклообразных проводников. Вместе с тем число известных Cu^+ -стекол весьма ограничено, что обусловлено спонтанным диспропорционированием ионов Cu^+ в Cu^0 и Cu^{2+} и разложением галогенидов меди.

Однако внимание к медьпроводящим стеклам достаточно высоко, поскольку можно ожидать получения материалов с проводимостью, превышающей проводимость серебропроводящих электролитов. Уже после первых работ было замечено, что проводимость стеклообразных материалов с разным типом носителя уменьшается в ряду



Попытки связать такую закономерность с чисто геометрическими факторами, например с ионным радиусом иона-переносчика заряда, не дают правильной корреляции (табл. 4), поэтому в расчет принимается и электронная конфигурация подвижной частицы. В этом случае, как видно из табл. 4, катион одновалентной меди обладает существенно меньшим ионным радиусом, чем Ag^+ , и электронной конфигурацией d^{10} , как и у катиона серебра. (Ионы лития и натрия имеют заполненные электронные уровни, что, возможно, и приводит к уменьшению проводимости.) Таким образом, Cu^+ является весьма обещающим носителем заряда в стеклах.

Основное число материалов было синтезировано на основе иодида меди. В работах [159–161] было показано, что в тройных системах $\text{CuI}—\text{Cu}_2\text{O}—\text{M}_m\text{O}_n$, где $\text{M}_m\text{O}_n = \text{V}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3, \text{WO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$, стекла формируются только при использовании P_2O_5 или MoO_3 в качестве стеклообразующих компонент.

В тройной системе $\text{CuI}—\text{Cu}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5$ (или квазибинарной $\text{CuI}—\text{CuPO}_3$) при содержании 20–30 мол.% CuI полученные стекла имели достаточно высокую ионную проводимость: $\sigma_i = 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре [159].

Таблица 4. Ионные радиусы и электронная конфигурация ионов

Ион	Ионный радиус, нм	Электронная конфигурация
Ag ⁺	0,126 (0,115) [*]	[]4d ¹⁰
Na ⁺	0,097 (0,102) [*]	[]
Cu ⁺	0,096 (0,077) [*]	[]3d ¹⁰
Li ⁺	0,068 (0,076) [*]	[]

* В скобках указаны электронные конфигурации на внутренних уровнях

В [160] была изучена диффузия меди для композиции 0,5CuI—0,5CuPO₃. Из анализа данных по квазиупругому рассеянию нейтронов удалось получить следующее уравнение (в см²/с):

$$D_{Cu^+} = 2,57 \cdot 10^{-5} \exp(-0,03/kT).$$

Из прямых данных по проводимости [159] энергия активации составляет 0,33 эВ; по-видимому, изученные диффузионные процессы относятся только к локальной диффузии в пределах одной элементарной ячейки.

Высокопроводящие стекла были получены при изучении системы CuI—Cu₂O—MoO₃ (или CuI—Cu₂MoO₄) [162–164]. Величина σ , (25°C) составляет 10⁻²–10⁻³ Ом⁻¹·см⁻¹, что в 10–20 раз превышает проводимость аналогичных систем AgI—Ag₂MoO₄, в которых перенос осуществляется катионами серебра. Для систем CuI—Cu₂MoO₄—CuPO₃ [165] и CuI—Cu₂MoO₄—Cu₃PO₄ [166] было изучено влияние трех типов различных анионов (I⁻, MoO₄²⁻ и PO₄³⁻) на ионную проводимость и показано, что не все катионы Cu⁺ ответственны за ионный транспорт. На рис. IV.2 14 показана зависимость проводимости стекол от концентрации катионов меди в иодиде меди; видно, что проводимость линейно возрастает при увеличении содержания CuI и все прямые пересекаются в одной точке, которая представляет собой экстраполированную величину ионной проводимости α -CuI при 298 К.

Введение комплексных ортофосфатных или ортомолибдатных оксоанионов приводит к

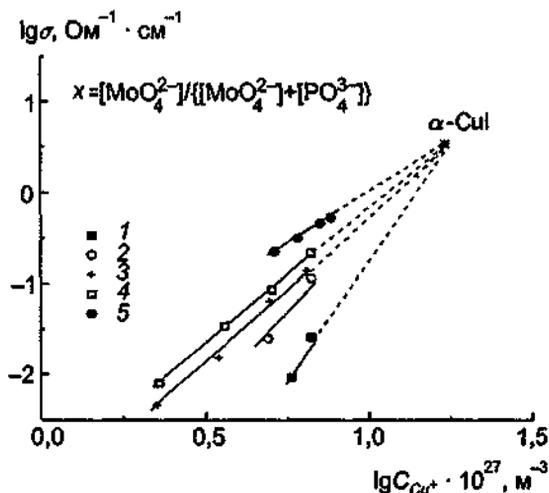


Рис IV 2 14 Зависимость проводимости (при 298 К) от концентрации катионов меди в CuI для стекол системы CuI—Cu₂MoO₄—Cu₃PO₄. (проводимость α -CuI дана для сравнения) (пс [166])

1 — x=0, 2 — x=0,25 3 — x=0,50, 4 — x=0,75, 5 — x=1,0

уменьшению проводимости. Это связано [166] с тем, что оксоанионы выступают как ловушки для мобильных Cu⁺-ионов, причем “глубина” ловушек зависит от валентности ор оксоанионов. Таким образом, для Cu⁺-стекло, по мнению авторов работ [166–167], при

нима модель проводимости, известная как “модель проводящих путей”, т.е. мобильные ионы двигаются по каналам (путям), образованным ионами иода. В [168] были изучены процессы стеклообразования и ионной проводимости в системах $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{WO}_4-\text{CuPO}_3$, т.е. с новым стеклообразующим компонентом WO_3 . Отметим, что в псевдобинарной системе $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{WO}_4$ стекла получить не удастся, а для псевдотройной системы с $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{WO}_4-\text{CuPO}_3$ существует область концентраций компонентов, где образуются стеклообразные материалы. Для лучших составов $x\text{CuI} \cdot (50-x/2)\text{Cu}_2\text{WO}_4 \cdot (50-x/2)\text{CuPO}_3$ ($0,25 < x < 0,5$) проводимость равна $10^{-2}-10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре, а энергии активации проводимости $E_{\sigma T} = 0,4-0,47 \text{ эВ}$ [168].

При замене CuI на CuBr или CuCl как основного ионпроводящего компонента в стеклообразных системах, аналогичных описанным выше, также удалось получить [169–174] высокопроводящие композиции. Для системы $\text{CuBr}-\text{Cu}_2\text{MoO}_4-\text{CuPO}_3$ проводимости при комнатной температуре несколько превышают соответствующие величины для систем, содержащих CuI , а значения энергии активации проводимости для систем с CuBr меньше, чем для систем с CuI [169]. В системе $\text{CuBr}-\text{Cu}_2\text{MoO}_4-\text{Cu}_3\text{PO}_4$ [170, 171] также были найдены высокопроводящие стекла ($\sigma = 10^{-3}-10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре), а электропроводность определяется концентрацией катионов меди, обусловленных содержанием только CuBr (как и в аналогичной системе с CuI , рис. IV.2.15). При сравнении с системами, описанными выше, видно, что проводящие свойства в значительной степени варьируются при замене оксоанионов ($\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-}$) и малозаметно — при замене $\text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$. Напомним, что в аналогичных системах с серебром замена AgI на AgBr существенным образом сказывалась на проводимости (σ уменьшалось). Отмеченное обстоятельство отражает тот факт, что все галогениды меди имеют высокопроводящую α -фазу, в то время как среди галогенидов серебра лишь AgI переходит в суперионную фазу.

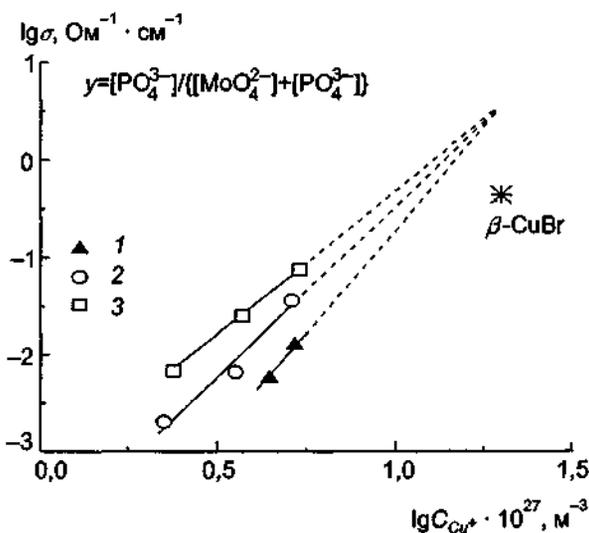


Рис. IV.2.15 Зависимость проводимости (при 298 К) от концентрации катионов меди в CuBr для стекол системы $\text{CuBr}-\text{Cu}_2\text{MoO}_4-\text{Cu}_3\text{PO}_4$ (проводимость $\beta\text{-CuBr}$ дана для сравнения) (по [169])

1 — $y = 0,75$, 2 — $y = 0,50$, 3 — $y = 0,25$

Примерно такие же величины проводимости были получены и при изучении стекол в системе $\text{CuCl}-\text{Cu}_2\text{MoO}_4-\text{Cu}_3\text{PO}_4$ [172]. Процессы образования стекол в системе $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ были изучены в [173].

Попытки получить электропроводность стекол с одновременным использованием “электроактивных” компонентов CuI и CuCl не привели к заметному увеличению σ . Ионная

проводимость ($\sigma = 10^{-3}-10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре) в системе $\text{CuCl}-\text{CuI}-\text{P}_2\text{O}_5$ [174] возрастает при увеличении содержания CuI . Для системы $\text{CuI}-\text{CuCl}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ наибольшее значение проводимости $\sigma(25^\circ\text{C}) = 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ не превышает проводимости "базовой" системы $40\text{CuCl}-30\text{Cu}_2\text{O}-30\text{P}_2\text{O}_5$ [175].

В [176, 177] были изучены Cu^+ -содержащие стекла на основе галогенидов меди (I), в которых в качестве стеклоформирующих модификаторов использовались щелочные и щелочноземельные галоиды. Как было показано [177], тип галогена не играет существенной роли, в то время как основное влияние оказывает выбор щелочного и щелочноземельного катиона: проводимость возрастает при уменьшении ионного радиуса и увеличении заряда этих катионов. Наибольшее значение проводимости $\sigma(25^\circ\text{C}) \cong 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ было найдено для состава $30\text{CuCl}-30\text{CuBr}-30\text{RbCl}-5\text{CaCl}-5\text{BaCl}_2$ (мол.%).

Укажем, что во всех рассмотренных выше системах электронная составляющая проводимости была на несколько порядков меньше ионной компоненты. Конечно, величина электронной составляющей в очень сильной степени зависит от способа приготовления стекол [178].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Tubandt C, Reinhold H // Z. Physik Chem 1934 Bd B24 S 22
- 2 Takahashi T, Yamamoto O, Ikeda S // J Electrochem Soc 1973 Vol 120, N 10 P 1431
- 3 Takahashi T, Yamamoto O // J Electrochem Soc 1975 Vol 122, N 1 P 83
- 4 Lazzari M, Pace R C, Scrosati B // Electrochim Acta 1975 Vol 20 P 331
- 5 Sammels A F, Gougoutas J Z, Owens B B // J Electrochem Soc 1975 Vol 122, N 10 P 1291
- 6 Takahashi T, Wakabayashi N, Yamamoto O // J Electrochem Soc 1979 Vol 123, N 1 P 129
- 7 Takahashi T, Yamamoto O, Yamada S, Hayashi S // J Electrochem Soc 1979 Vol 126, N 10 P 1654
- 8 Matsui T, Wagner J B, Jr // Solid electrolytes / Eds P Hagenmuller, W van Gool New York, 1978 P 237
- 9 Takahashi T // Pure Appl Chem 1978 Vol 50 P 1091
- 10 Takahashi T // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 521
- 11 Hackwood S, Linford R G // Chemistry and Industry 1980 July P 523
- 12 Takahashi T // J Electroanal Chem 1984 Vol 180 P 231
- 13 Wuensch B // Solid state ionics / Eds M Balkanski, T Takahashi, H L Tuller Amsterdam, 1992 P 291
- 14 Viswanath A K, Radhakrishna S // High conductivity solid ionic conductors / Ed T Takahashi Singapore 1989 P 280
- 15 Sakuma T // J Phys Soc Japan 1988 Vol 57, N 2 P 565
- 16 Keen D A, Hull S // J Phys Cond Matter 1994 Vol 6, N 9 P 1637
- 17 Buhner W, Halg W // Electrochim Acta 1977 Vol 22 P 701
- 18 Keen D A, Hull S // J Phys Cond Matter 1995 Vol 7, N 29 P 5793
- 19 Boyce J B, Hayes T M, Mikkelen J C, Jr // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 497
- 20 Nolting J // Ber Bunsenges Physik Chem 1964 Bd 68, N 10 S 932
- 21 Miyake S, Hoshino S, Takenaka T // J Phys Soc Japan 1952 Vol 7, N 1 P 19
- 22 Herzog G M, Kruschner H // Reactivity of solids / Ed T S Anderson London, 1972 P 140
- 23 Schrader H-U, Nolting J // High Temp — High Pressures 1980 Vol 12 P 561
- 24 Kusakabe M, Ito Y, Tanaka S // J Phys Cond Matter 1996 Vol 8, N 37 P 6851
- 25 Matsui T, Wagner J B, Jr // J Electrochem Soc 1977 Vol 124, N 2 P 300
- 26 Wagner J B, Jr, Wagner C // J Chem Phys 1957 Vol 26 P 1597
- 27 Полищук А Ф, Звагольская Е Ф // Электрохимия 1976 Т 12, № 5 С 801
- 28 Jow T, Wagner J B, Jr // J Electrochem Soc 1978 Vol 125, N 4 P 613
- 29 Villain S, Cabane J, Roux D e a // Solid State Ionics 1995 Vol 76, N 3/4 P 229
- 30 Sakuma T, Shibata K, Hoshino S // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt 1 P 337
- 31 Sakuma T, Shibata K, Hoshino S // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56 P 1278
- 32 Dejous R, Skold K, Granelli B // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 3/4 P 327
- 33 Johansson J X, Skold K, Jorgensen J-E // Solid State Ionics 1992 Vol 50, N 3/4 P 247
- 34 Becker K D, Herzog G M, Kanne D e a // Ber Bunsenges Physik Chem 1970 Bd 74 S 527
- 35 Boyce J B, Huberman B A // Solid State Commun 1977 Vol 21 P 31
- 36 Ketelaar J A A // Z. Kristallogr 1934 Bd 87, N 6 S 436
- 37 Hoshino S // J Phys Soc Japan 1955 Vol 10 P 197

- 38 Nolting J, Wiegert F, Puschmann E // Ber Bunsenges Physik Chem 1989 Bd 93, N 11 S 1335
- 39 Suchow L, Pond G R // J Amer Chem Soc 1953 Vol 75 P 5242
- 40 Shibata S, Hoshino H, Shimaji M // J Chem Soc Faraday Trans 1974 Vol 70 P 1409
- 41 Lal H B, Srivastava O P // Phys Stat Sol (a) 1983 Vol 77 P 405
- 42 Slade R C T, Singh N // Solid State Ionics 1992 Vol 58, N 1/2 P 9
- 43 Lumsden M, Steinitz M, McAlduff E J // J Appl Phys 1995 Vol 77, N 11 P 6039
- 44 Sudharsanan R, Babuji B, Radhakrishna S // J Mat Sci Lett 1985 Vol 4, N 7 P 830
- 45 Sudharsanan R, Srinivasan T K K, Radhakrishna S // Phys Stat Sol (b) 1984 Vol 124, N 2 P 481
- 46 Sudharsanan R, Clayman B P // Phys Stat Sol (b) 1985 Vol 128, N 1 P 329
- 47 Greig D R, Joy G C, Shriver D F // J Chem Phys 1977 Vol 67, N 7 P 3189
- 48 Matsui T, Wagner J B, Jr // J Electrochem Soc 1977 Vol 124, N 6 P 937
- 49 Lal H B, Srivastava O P // J Mat Sci 1984 Vol 19 P 303
- 50 Srivastava O P, Srivastava A K, Lal H B // J Mat Sci 1985 Vol 20, N 5 P 1763
- 51 Sudharsanan R, Srinivasan T K K, Radhakrishna S // Solid State Ionics 1984 Vol 13, N 4 P 277
- 52 Alexander M G, Riley B // Mat Res Bull 1984 Vol 19 P 1527
- 53 Bradley J N, Green P D // Trans Faraday Soc 1967 Vol 63 P 424
- 54 Bonino F, Lazzari M // J Power Sources 1976/1977 Vol 1 P 103
- 55 Takahashi T, Yamamoto O, Matsuyama F, Noda Y // J Solid State Chem 1976 Vol 16 P 35
- 56 Takahashi T, Yamamoto O, Takahashi H // J Solid State Chem 1977 Vol 21 P 31
- 57 Matsui T, Wagner J B, Jr // J Electrochem Soc 1977 Vol 124, N 4 P 610
- 58 Hull S, Keen D A // J Phys Cond Matter 1996 Vol 8, N 34 P 6191
- 59 Brune A, Wagner J B, Jr // Mat Res Bull 1995 Vol 30, N 5 P 573
- 60 Joshi A V, Wagner J B, Jr // J Electrochem Soc 1975 Vol 122, N 8 P 1071
- 61 Matsui T, Wagner J B, Jr // J Electrochem Soc 1977 Vol 124, N 6 P 941
- 62 Швецов В С, Выборнов В Ф, Иванов В В // Электрохимия 1982 Т 18, № 7 С 986
- 63 Швецов В С, Выборнов В Ф // Электрохимия 1983 Т 19, № 7 С 942
- 64 Выборнов В Ф, Швецов В С, Иванов В В, Коломоец А М // Изв АН СССР Неорг материалы 1984 Т 20, № 8 С 1413
- 65 Kanno R, Takeda Y, Masuyama Y et al // Solid State Ionics 1983 Vol 11, N 3 P 221
- 66 Games J M, Geller S // J Electrochem Soc 1986 Vol 133, N 7 P 1501
- 67 Games J M, Geller S // Phys Rev B 1986 Vol 34, N 12 P 8963
- 68 Geller S, Sishen X // J Solid State Chem 1986 Vol 63, N 2 P 316
- 69 Голубев А Н, Сорокин Н И, Иванов-Шуц А К // Кристаллография 1985 Т 30, № 5 С 890
- 70 Pfitzner A, Lutz H D // Z. Kristallogr 1993 Bd 205, N 2 S 165
- 71 Takahashi T, Yamamoto O, Sawai A // J Appl Electrochem 1978 Vol 8, N 2 P 161
- 72 Hoshino S // J Phys Soc Japan 1952 Vol 7 P 560
- 73 Harada J, Suzuki H, Hoshino S // J Phys Soc Japan 1976 Vol 41, N 5 P 1707
- 74 Boyce J B, Hayes T M, Mikkelsen J C, Jr // Phys Rev B 1981 Vol B23, N 6 P 2876
- 75 Maeda H, Yoshiasa A, Koto K, Ishii T // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 345
- 76 Minicucci M, Di Cicco A // Phys Rev B 1997 Vol 56, N 18 P 11456
- 77 Villain S, Desvals M, Clugnet G, Knauth P // Solid State Ionics 1996 Vol 83, N 3/4 P 191
- 78 Schwarz D, Roemer H, Unruh H-G // Phys Stat Sol (a) 1984 Vol 84, N 2 P K177
- 79 Jergensen Jens Erik, Johanson J X M, Skold K // Phys Rev B 1995 Vol 52, N 2 P 1004
- 80 Clemen C, Funke K // Ber Bunsenges Physik Chem 1975 Bd 79, N 11 S 1119
- 81 Borges U, Eckold G, Funke K // Ber Bunsenges Physik Chem 1978 Bd 82, N 7 S 702
- 82 Bazan J C, Pettigrosso R S, Garcia N J, Dzistas J A // Solid State Ionics 1996 Vol 86/88, pt I P 241
- 83 Takahashi T, Yamamoto O, Takahashi H // J Solid State Chem 1977 Vol 21, N 1 P 37
- 84 Verma B K, Srivastava O P, Lal H B // Phys Stat Sol (a) 1981 Vol 64, N 2 P 467
- 85 Kuku T A, Choba E R, Chiodelly G // Solid State Ionics 1989 Vol 34, N 3 P 141
- 86 Takahashi T, Kanno R, Takeda Y, Yamamoto O // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4 P 283
- 87 Chaney C, Shriver D F, Whittmore D H // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 505
- 88 Мустафаев Ф М, Аббасов А С, Алиев И Я // Изв АН СССР Неорг материалы 1989 Т 25, № 11 С 1820
- 89 Geller S, Akridge J R, Wilber S A // Phys Rev B 1979 Vol 19 P 5396
- 90 Nag K, Geller S // J Electrochem Soc 1981 Vol 128, N 12 P 2670
- 91 Tokumoto M, Ohnishi N, Okada Y, Ishiguro T // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4 P 289
- 92 Загороднев В Н, Личкова Н В, Сироткина Н В // Высококачественные вещества 1989 № 1 С 82
- 93 Кунишина Г Б, Кузьмин А П, Громов О Г // Химия и металлургия редких и цветных металлов Сб статей Апатиты, 1988 С 74
- 94 Громов О Г, Кузьмин А П, Кунишина Г Б, Стародуб Д М // Получение соединений редких элементов из сырья Кольского полуострова Сб статей Апатиты, 1984 С 36

- 95 *Вершинин Н Н, Дерманчук Е П, Букун Н Г, Укше Е А* // Электрохимия 1981 Т 17 № 3 С 383
- 96 *Вершинин Н Н, Коваленко В И, Малое Ю И, Укше Е А* // Электрохимия 1984 Т 20, № 6 С 850
- 97 *Geller S, Nag K, Ray A K* // J Electrochem Soc 1981 Vol 128, N 12 P 2675
- 98 *Kanno R, Ohno K, Kawamoto Y e a* // J Solid State Chem 1993 Vol 102, N 1 P 79
- 99 *Xue R - J, Yao S, Zhao Z - Y, Chen L Q* // Acta Phys Sin 1982 Vol 31 P 810
- 100 *Zhao Z - Y, Chen L - Q, Ni Y - M, Ma M - R* // Acta Phys Sin 1984 Vol 33, N 11 P 1556
- 101 *Turković A, Sokčević A K* // Solid State Ionics 1988 Vol 28-30 P 276
- 102 *Кунишина Г Б, Кузьмин А П, Громов О Г* // Тез докл V Уральск конф по высокотемпер физ химии и электрохимии Свердловск, 1989 Т II С 98
- 103 *Громов О Г, Кузьмин А П, Кунишина Г Б, Калининков В Т* // Тез докл VIII Всесоюз конф по физ химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов Л, 1983 Т III С 49
- 104 *Turković A, Gržeta-Plenković B, Etlinger B* // J Appl Cryst 1982 Vol 15, N 1 P 103
- 105 *Schiraldi A, Pezzati E, Baldini P* // Z Physik Chem NF 1983 Bd 135 S 217
- 106 *Avasthi M N* // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 3 P 263
- 107 *Looser H, Brinkmann D* // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 4 P 277
- 108 *Geller S, Akridge J R, Wilber S A* // J Electrochem Soc 1980 Vol 127, N 2 P 251
- 109 *Geller S, Ray A K, Fardi H Z, Nag K* // Phys Rev B 1982 Vol 25, N 4 P 2968
- 110 *Geller S, Ray A K, Nag K N* // J Solid State Chem 1983 Vol 48, N 2 P 176
- 111 *Geller S, Sakuma T* // J Solid State Chem 1983 Vol 50 P 256
- 112 *Вершинин Н Н, Букун Н Г, Укше Е А* // Электрохимия 1985 Т 21, № 8 С 1049
- 113 *Иванов В В, Коломоец А М* // Изв АН СССР Неорг материалы 1986 Т 23, № 3 С 501
- 114 *Иванов В В, Выборнов В Ф, Коломоец А М, Швецов В В* // Изв АН СССР Неорг материалы 1988 Т 24, № 2 С 299
- 115 *Швецов В С, Коломоец А М, Иванов В В* // Электрохимия 1990 Т 26, № 2 С 183
- 116 *Иванов В В* // Изв АН СССР Неорг материалы 1992 Т 28, № 1 С 182
- 117 *Швецов В С, Иванов В В* // Изв АН СССР Неорг материалы 1990 Т 26, № 8 С 1734
- 118 *Armstrong R D, Dickinson T, Taylor K* // J Electroanal Chem 1974 Vol 57 P 157
- 119 *Takahashi T, Wakabayashi N, Yamamoto O* // J Appl Electrochem 1977 Vol 7 P 253
- 120 *Chan L Y Y, Geller S, Skarstad P M* // J Solid State Chem 1978 Vol 25, N 1 P 85
- 121 *Shemilt J M, Steel B C H, Weston J E* // Solid State Ionics 1981 Vol 2, N 1 P 1
- 122 *Rabenau A, Rau H, Rosenstem G* // Z Anorg Allg Chem 1970 Bd 374, N 1 S 49
- 123 *Von Fenner J, Rabenau A* // Z Anorg Allg Chem 1976 Bd 426, N 1 S 7
- 124 *Von Alpen U, Fenner J, Predel B e a* // Z Anorg Allg Chem 1978 Bd 438, N 1 S 5
- 125 *Von Alpen U, Fenner J, Marcoll J D, Rabenau A* // Electrochim Acta 1977 Vol 22 P 801
- 126 *Razzini G, Lazzari M, Scrosati B* // Electrochim Acta 1978 Vol 23, N 8 P 805
- 127 *Von Fenner J, Schulz H* // Acta Cryst 1979 Vol B35, N 2 P 307
- 128 *Bachmann R, Kreuzer K D, Rabenau A, Schulz H* // Acta Cryst 1982 Vol B38, N 9 P 2361
- 129 *Onoda Y, Sakuma T, Takahashi M* // 11th Int Conf Solid State Ionics Short Abstracts Honolulu, 1997 P C86
- 130 *Midorikawa M, Ishibashi Y* // Mat Res Bull 1982 Vol 17, N 12 P 1467
- 131 *Beeken R B, Haase A T, Hoerman B H, Sulzer S E* // Solid State Ionics 1996 Vol 86/88, pt 1 P 83
- 132 *Chandrasekhar H R, Genzel L* // Solid State Commun 1978 Vol 25 P 73
- 133 *Sakuma T, Kaneko T, Takahashi H, Honma K* // J Phys Soc Japan 1991 Vol 60, N 3 P 1136
- 134 *Sakuma T, Kaneko T, Takahashi H e a* // J Phys Soc Japan 1992 Vol 61, N 12 P 4659
- 135 *Yao P C, Fray D J* // Solid State Ionics 1983 Vol 8, N 1 P 35
- 136 *Mbandza A, Bordes E, Courtine P* // Mat Res Bull 1985 Vol 20, N 3 P 251
- 137 *McCarron E M, III, Calabrese J C, Subramanian M A* // Mat Res Bull 1987 Vol 22, N 10 P 1421
- 138 *Warner T E, Edwards P P, Fray D J* // Mat Sci Eng 1991 Vol B8, N 3 P 219
- 139 *Oudet F, Vexux A, Kompany T e a* // Mat Res Bull 1989 Vol 24, N 5 P 561
- 140 *Warner T E, Milius W, Maier J* // Ber Bunsenges Physik Chem 1992 Bd 96 S 1607
- 141 *Warner T E, Milius W, Maier J* // J Solid State Chem 1993 Vol 106 P 301
- 142 *Warner T E, Milius W, Maier J* // Solid State Ionics 1994 Vol 74, N 3/4 P 119
- 143 *Fargin E, Bussereau I, Le Flem G e a* // J Solid State Inorg Chem 1992 Vol 29, N 6 P 975
- 144 *Boireau A, Soubeyroux J L, Gravereau P e a* // J Solid State Inorg Chem 1993 Vol 30, N 3 P 337
- 145 *Fargin E, Bussereau I, Olazcuaga R e a* // J Solid State Chem 1994 Vol 112, N 1 P 176
- 146 *Le Polles G, El Jazouli A, Olazcuaga R e a* // Mat Res Bull 1978 Vol 22, N 9 P 1171
- 147 *Segghini A, Brochi R, Ziyad M e a* // J Chem Soc Faraday Trans 1991 Vol 87, N 15 P 2487
- 148 *Tennakone K, Kaviratne P, de S, Wijenayake R H* // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 3 P 261
- 149 *Warner T E, Maier J* // Mat Sci and Eng 1994 Vol B23, N 2 P 88
- 150 *Fiechter S, Eckstein J, Nitsche R* // J Cryst Growth 1983 Vol 61, N 2 P 275
- 151 *Kuns W F, Nitsche R, Scheunemann K* // Mat Res Bull 1976 Vol 11, N 9 P 1115

- 152 Студеняк И П, Ковач Д Ш, Панько В В и др // Физ тв тела 1984 Т 26, № 9 С 2598
- 153 Kins W F, Nitsche R, Scheinetta K // Acta Cryst 1978 Vol B34, N1 P 64
- 154 Kins W F, Heger G // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, T N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 233
- 155 Сливка А Г, Студеняк И П, Ковач Д Ш и др // Укр физ журн 1985 Т 30, № 8 С 1212
- 156 Студеняк И П, Вайткус Р А, Дьордой В С и др // Физ тв тела 1986 Т 28, № 8 С 2575
- 157 Студеняк И П, Ковач Д Ш, Зинзиков Б И, Борец А Н // Физ тв тела 1987 Т 29, № 11 С 3442
- 158 Batrov T M, Fridkin V M, Nitsche R, Verkhovskaya K A // Phys Stat Sol (a) 1982 Vol 72, N1 P K105
- 159 Lu C, Angell C A // Solid State Ionics 1984 Vol 13, N2 P 105
- 160 Roussetot C, Mercier R, Matugani J P e a // Mat Res Bull 1989 Vol 24, N5 P 535
- 161 Machida N, Chusho M, Minami T // J Non-Cryst Solids 1988 Vol 101, N1 P 70
- 162 Machida N, Minami T // J Amer Ceram Soc 1988 Vol 71, N9 P 784
- 163 Minami T, Machida N // Mat Chem Phys 1989 Vol 23, N1 P 63
- 164 Sureshuni A M, Hariharan K // J Mat Sci Lett 1990 Vol 9, N5 P 544
- 165 Machida N, Shinkuma Y, Minami T // Solid State Ionics 1991 Vol 45, N1/2 P 123
- 166 Machida N, Shinkuma Y, Minami T // J Ceram Soc Japan 1989 Vol 97, N10 P 1095
- 167 Minami T, Machida N // Mat Sci and Eng, 1992 Vol B13, N3 P 203
- 168 Machida N, Matsuda Y, Shigematsu T e a // Solid State Ionics 1994 Vol 73, N1/2 P 63
- 169 Machida N, Shigematsu T, Nakanishi N e a // Solid State Ionics 1992 Vol 50, N3/4 P 303
- 170 Machida N, Shinkuma Y, Minami T e a // J Electrochem Soc 1992 Vol 139, N5 P 1380
- 171 Shinkuma Y, Machida N, Minami T // J Amer Ceram Soc 1991 Vol 74, N12 P 3133
- 172 Machida N, Shigematsu T, Nakanishi N e a // J Chem Soc Faraday Trans 1992 Vol 88, N20 P 3059
- 173 Yang Y, Hou J, Zhou G, Yu W // Fast ion conductivity materials and devices / Eds B V R Chowdari, Q G Liu, L-Q Chen Singapore, 1990 P 503
- 174 Tsuchiya T, Yamakawa H // J Ceram Soc Japan 1990 Vol 98, N10 P 1083
- 175 Znasik P, Jamnicky M // J Mat Sci Lett 1995 Vol 14, N11 P 766
- 176 Lu C, Sundar H G K, Angell C A // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 442
- 177 Kadono K, Mitani K, Tanaka H e a // Phys Chem Glasses 1991 Vol 32, N5 P 207
- 178 Sidhu K S, Sekhon S S, Chandra S // J Phys Soc Japan 1994 Vol 63, N9 P 3344

Дополнительная литература

- Hull S, Keen D A, Hayes W, Gardner N J G Superionic behavior in copper (I) iodide at elevated pressures and temperatures // J Phys Cond Matter 1998 Vol 10, N48 P 941
- Schmidt J A, Lescano G M, Prat M R, Distas J A Influence of CsCu₂Cl₃ on the electrical conductivity of CuCl // Solid State Ionics 1998 Vol 112 P 63
- Ziyad M, Ahmouch R, Rouimi M e a Synthesis and properties of a new copper(II)-hafnium phosphate Cu_{0.5}Hf₂(PO₄)₃ // Solid State Ionics 1998 Vol 110, N3/4 P 311
- Haznar A, Pietraszko A, Studenyak I P X-ray study of the superionic phase transition in Cu₆PS₅Br // Solid State Ionics 1999 Vol 119 P 31
- Suzuki K, Shibata K, Tsuru T, Kawamura J Hierarchy of dynamic structure of super-ionic conducting glass CuI — Cu₂MoO₄ // J Non-Cryst Solids 1998 Vol 232/234 P 278
- Chowdari B V R, Tan K L, Ling F Synthesis and characterization of xCu₂O yTeO₂ (1-x-y)MoO₃ glass system // Solid State Ionics 1998 Vol 113/115 P 711

§3. Литийпроводящие твердые электролиты

В настоящее время поиск новых ТЭЛ активно ведется среди литийпроводящих материалов, что связано в первую очередь с перспективностью их использования в качестве рабочих тел в химических источниках электрической энергии. Поэтому ниже будут довольно подробно рассмотрены основные классы Li⁺-СИП: ТЭЛ на основе Li₄SiO₄, Li₃XO₄ (X = P, As, V, Cr), Li₄GeO₄, Li₃N и ряд других материалов. В разные годы было опубликовано несколько обзорных работ по литийпроводящим СИП [1–10].

ЛИТЕРАТУРА

- Бурмакин Е И Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов М, 1992
- Pizziti S // J Appl Electrochem 1971 Vol 1, N3 P 153

- 3 Shannon R D, Taylor B E, English A D, Berzins T // *Electrochim Acta* 1977 Vol 22, N 7 P 783
 4 Huggins R A // *Ibid* P 773
 5 Shahi K, Wagner J B, Owens B B // *Lithium batteries* / Ed J P Gabano London, 1983 P 407
 6 Галуцкий И Н, Морачевский А Г, Демидов А И // Твёрдые электролиты с проводимостью по ионам лития — Л, 1984 50с — Деп ВИНТИ, № 3990-84
 7 Томилов Н П, Бергер А С, Болдырев В В // Изв Сиб отд АН СССР Сер хим наук 1986 № 15, вып 5 С 47
 8 Irvine J T S, West A R // *High conductivity solid ionic conductors* / Ed T Takahashi Singapore, 1989 P 201
 9 Сугарев С В // *Кристаллография* 1992 Т 37, № 4 С 1055
 10 Robertson A D, West A R, Ruchie A G // *Solid State Ionics* 1997 Vol 104, N 1/2 P 1

3.1. Li_4SiO_4 и материалы на его основе

ТЭЛ на основе ортосиликата лития посвящено большое число работ, что объясняется не только достаточно высокими значениями электропроводности этих материалов, но и их хорошими технологическими характеристиками.

3.1.1. Li_4SiO_4 Ионная проводимость чистого Li_4SiO_4 не очень высока и достигает значений $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C [1]. Температурная зависимость σ , показанная на рис. IV 3.1.1, носит сложный характер [1–4]. Изломы и отклонения от линейности наблюдаются и при 300°C , и в области $600\text{--}730^\circ\text{C}$. Высокотемпературная аномалия связана с фазовыми переходами, которые были обнаружены [5] при исследовании теплоемкости ортосиликата лития. Li_4SiO_4 при комнатной температуре кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/m$, параметры элементарной ячейки составляют. $a = 11,546 \text{ \AA}$, $b = 6,090 \text{ \AA}$, $c = 16,645 \text{ \AA}$, $\beta = 99,5^\circ$. Кристаллический остов состоит из изолированных искаженных SiO_4 -тетраэдров, соединенных с помощью LiO_4^- , LiO_5^- , LiO_6^- -полиэдров [6].

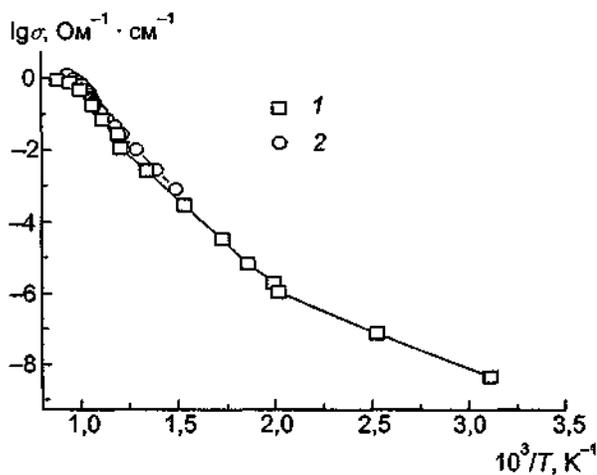


Рис IV 3 1 1 Температурная зависимость проводимости ортосиликата лития
 1 — данные из [1], 2 — данные из [4]

Элементарная ячейка содержит 14 формульных единиц, и 56 атомов полностью упорядочены в решетке, занимая из общего числа 126 позиций только 56. На рис IV 3 1 2 приведена проекция расположения атомов лития в элементарной ячейке перпендикулярно оси b . Видно, что атомы лития образуют сетку с достаточно короткими расстояниями, стрелками показан возможный миграционный путь ионов лития с расстояниями, меньшими $2,9 \text{ \AA}$ (за исключением одного участка). Однако для существования ионного транспорта необходимо либо создание вакансий в литиевой подрешетке, введение междоузельных ионов лития в незанятые позиции литиевой подрешетки. Наряду с упорядоченной фазой Волленкле с соавторами [7] обнаружили новую фазу Li_4SiO_4 , в структуре которой ионы лития находятся в разупорядоченном состоянии даже при комнатной температуре. Крист

Области существования твердых растворов на основе Li_4SiO_4 , концентрации допанта (x_{max}^{σ}), отвечающие максимальным значениям проводимости (σ) на концентрационных кривых

Твердый раствор	Область существования	x_{max}^{σ}	σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Литература
$\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4$	$x \leq 0,5$	0,2	$\sigma(400^\circ\text{C}) = 1,5 \cdot 10^{-2}$	[10]
$\text{Li}_{4+x}\text{B}_x\text{SiO}_4$	$x \leq 0,7$	0,5	$\sigma(100^\circ\text{C}) = 4,5 \cdot 10^{-6}$	[12]
$\text{Li}_{4-3x}\text{Al}_x\text{SiO}_4$	$x \leq 0,6$	0,06	$\sigma(316^\circ\text{C}) = 5,6 \cdot 10^{-5}$	[16]
$\text{Li}_{4+x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,4$	0,3	$\sigma(322^\circ\text{C}) = 3,4 \cdot 10^{-3}$	[16]
$\text{Li}_{4-3x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$	$x \leq 0,33$	0,25	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 1,2 \cdot 10^{-4}$	[18]
$\text{Li}_{4+x}\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,33$	0,25	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 5 \cdot 10^{-4}$	[18]
$\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$	$x \leq 0,25$	0,14	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 1,2 \cdot 10^{-4}$	[18]
$\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$	$x \leq 0,25$	0,25	$\sigma(150^\circ\text{C}) = 5 \cdot 10^{-5}$	[20]
$\text{Li}_{4+x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,33$	0,17	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 9 \cdot 10^{-4}$	[18]
$\text{Li}_{4+x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,33$	0,15	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 1,2 \cdot 10^{-3}$	[20]
$\text{Li}_{4-3x}\text{In}_x\text{SiO}_4$	$x \leq 0,15$	0,1	$\sigma(250^\circ\text{C}) = 1 \cdot 10^{-5}$	[21]
$\text{Li}_4\text{Si}_{1-x}\text{—Ge}_x\text{SiO}_4$	$x \leq 0,5$	0,3	$\sigma(300^\circ\text{C}) \sim 7 \cdot 10^{-4}$	[25]
$\text{Li}_{4-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,6$	0,5–0,6	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 1 \cdot 10^{-2}$	[26]
	(с закалкой)			
$\text{Li}_{4-x}\text{V}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,37$	0,37	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 4 \cdot 10^{-2}$	[37]
	$x \leq 0,3$			[33]
$\text{Li}_{4-x}\text{As}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,14$	0,14	$\sigma(280^\circ\text{C}) = 1 \cdot 10^{-3}$	[38]
$\text{Li}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,5$	0,05	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 3,1 \cdot 10^{-4}$	[39]
$\text{Li}_{4-x}\text{W}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,075$	0,075	$\sigma(400^\circ\text{C}) \sim 8 \cdot 10^{-3}$	[40]
$\text{Li}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,355$	0,25	$\sigma(400^\circ\text{C}) \sim 4 \cdot 10^{-2}$	[41]
$\text{Li}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,4$	0,25	$\sigma(400^\circ\text{C}) = 7 \cdot 10^{-2}$	[41]
$\text{Li}_{4-x}\text{S}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,5$	0,25	$\sigma(400^\circ\text{C}) = 6 \cdot 10^{-2}$	[43]
$\text{Li}_{4-x}\text{Se}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	$x \leq 0,15$	0,2	$\sigma(400^\circ\text{C}) = 7 \cdot 10^{-2}$	[43]

3.1.2. Системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:M}^{2+}$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$). При замещении катионов лития на двухвалентные катионы [8–11] возможно появление как литиевых вакансий в твердых растворах, так и междоузельных ионов. Полученные материалы имели существенно более высокую проводимость, чем чистая матрица (рис. IV.3.1.3). Однофазные области твердых растворов с моноклинной структурой Li_4SiO_4 сохраняются при содержании до 30 мол.% ZnO и MgO [8] (по данным [10] до 40 мол.%) в исходной смеси для твердых растворов типа (1). Максимальная проводимость $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C для $M = \text{Mg}$ наблюдается для состава $\text{Li}_{3,2}\text{Mg}_{0,4}\text{SiO}_4$ [10].

Ионная проводимость твердых растворов типа (2) незначительно отличается от проводимости чистой матрицы [8–11].

3.1.3. Системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:M}^{3+}$ ($M = \text{B}$ [11–13], Al [14–17], Ga [18–20], Cr [11], Fe [11, 18], In [21]). Введение трехвалентных ионов может быть осуществлено по схеме как (1), так и (2). Концентрационные зависимости для ряда систем показаны на рис. IV.3.1.4. Для всех изученных систем характерен колоколообразный вид ионной проводимости; это может быть связано с тем, что величина σ зависит как от числа ионов проводимости n , так и от числа доступных для них позиций N :

$$\sigma \propto n(1-n/N).$$

При отсутствии взаимодействия между подвижными ионами оптимальное значение для заселенности позиций составляет $c = n/N = 0,5$; при этом σ имеет максимум. Взаимодействие может смещать точку максимума в любую сторону.

Отметим, что максимальной проводимости отвечают минимальные значения энергий активации проводимости.

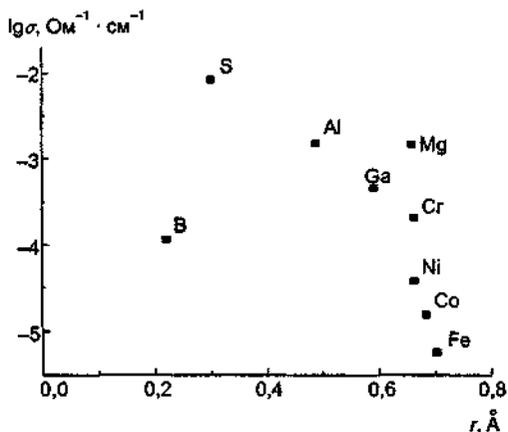


Рис IV 3 1 3 Проводимость твердых растворов $\text{Li}_{4-2}M_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ ($M = \text{B}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) при 300°C [11]

Для сравнения приведены данные по проводимости твердых растворов $\text{Li}_{3,2}\text{Mg}_{0,4}\text{SiO}_4$ [10] и $\text{Li}_{1,2}\text{S}_{0,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_4$ [45]

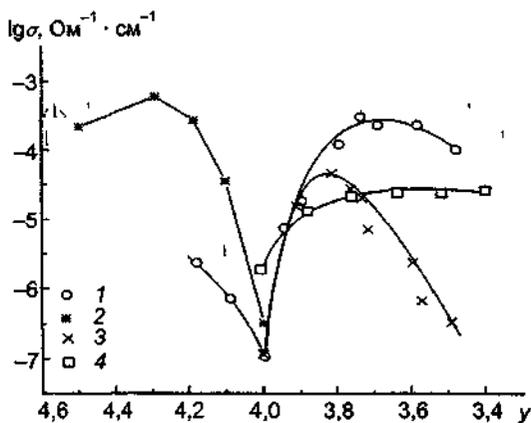


Рис IV 3 1 4 Концентрационные зависимости проводимости твердых растворов Li_4SiO_4 M ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Mg}$)

y — число катионов лития, приходящихся на одну формульную единицу 1 — $M = \text{Al}$, 200°C [15], 2 — $M = \text{Al}$, 200°C [13], 3 — $M = \text{Ga}$, 150°C [20], 4 — $M = \text{Mg}$, 200°C [10]

Кристаллическая структура $\text{Li}_{3,4}\text{Ga}_{0,2}\text{SiO}_4$ была определена Смитом и Вестом [22]. Кристаллы твердого раствора имеют моноклинную симметрию (пр. гр. $\text{P2}_1/\text{m}$) и структуру искаженного ортосиликата лития. В структуре можно выделить два типа каналов, образованных литиевыми позициями. Катионы лития неполностью заселяют 6 наборов структурных позиций, что, во-видимому, и объясняет достаточно высокую ионную проводимость этих образцов. ЯМР данные по Li также указывают [17] на значительное увеличение подвижности катионов лития при допировании ортосиликата лития катионами Al.

3.1.4. Системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:}M^{4+}$ ($M = \text{Ge}, \text{Ti}$). Для систем $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Li}_4\text{MO}_4$ твердые растворы на основе ортосиликата лития образуются при содержании до 50 мол.% Li_4MO_4 и имеют более высокие значения проводимости, чем чистый Li_4SiO_4 [1, 23–25] (рис. IV.3.1.5).

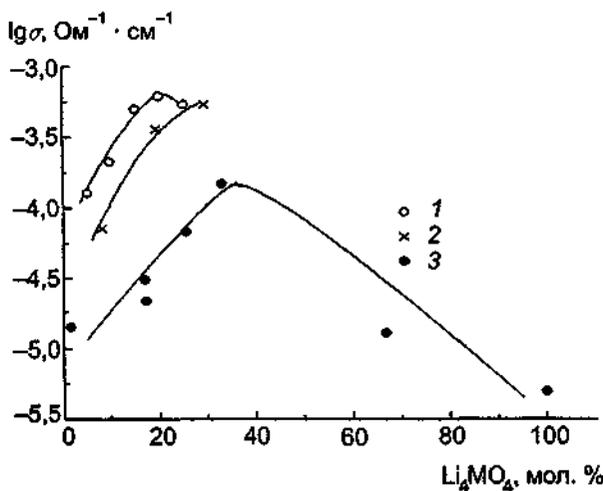


Рис. IV 3 1 5 Концентрационные зависимости проводимости систем $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Li}_4\text{MO}_4$ при 300°C

1 — $M = \text{Ti}$ [25], 2 — $M = \text{Ge}$ [25], 3 — $M = \text{Ge}$ [23]

Таким образом, частичное замещение иона Si^{4+} ионами большего размера с той же зарядностью, т.е. Ge^{4+} , Ti^{4+} , значительно увеличивает проводимость ортосиликата лития и уменьшает энергию активации.

3.1.5. Системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4:M^{2+}$ ($M = \text{P}, \text{V}, \text{As}, \text{Nb}$). Для системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Li}_3\text{PO}_4$ фазовая диаграмма показана на рис. IV.3.1.6 Твердые растворы $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ существуют в границах $0 < x < 0,12$ [26], но

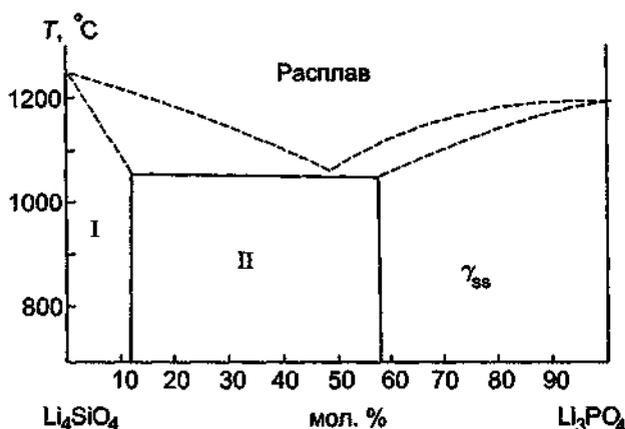


Рис IV 3 1 6 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Li}_3\text{PO}_4$

I — область твердых растворов на основе Li_4SiO_4 , II — область смеси твердых растворов на основе Li_4SiO_4 и твердых растворов с γ -структурой (γ_{ss}) (то же для рис IV 3 1 8 IV 3 1 10)

кроме того, метастабильные твердые растворы с содержанием до 60 мол % Li_3PO_4 могут быть получены закалкой расплава, нагретого выше 1050°C [26]. Отметим, что в [26] был предложен новый метод получения порошкообразных материалов из гелей, с последующим отжигом при $700\text{—}800^\circ\text{C}$ для формирования плотной однофазной керамики. Наибольшая проводимость наблюдается (рис IV.3 1.7) для закаленных образцов с 50–60 мол.% Li_3PO_4 , $\sigma \approx 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300°C [26, 28, 29]. ДТА и калориметрические исследования указывают на существование в области $450\text{—}750^\circ\text{C}$ фазовых переходов, которые становятся размытыми. В этой же области температур происходит изменение энергии активации проводимости [29, 30]. Изучение спин-решеточной релаксации катионов Li^+ [27, 31] свидетельствует о вкладе в локальное движение только одного сорта Li^+ . Кристаллическая структура твердых растворов обсуждалась Бауэром [32], который отмечал сходство структуры твердого раствора с разупорядоченной структурой Li_4SiO_4 или с моделью сверхструктуры упорядоченного ортосиликата лития. Позиции лития лишь частично заселены, и в структуре можно выделить каналы проводимости, параллельные оси b элементарной ячейки.

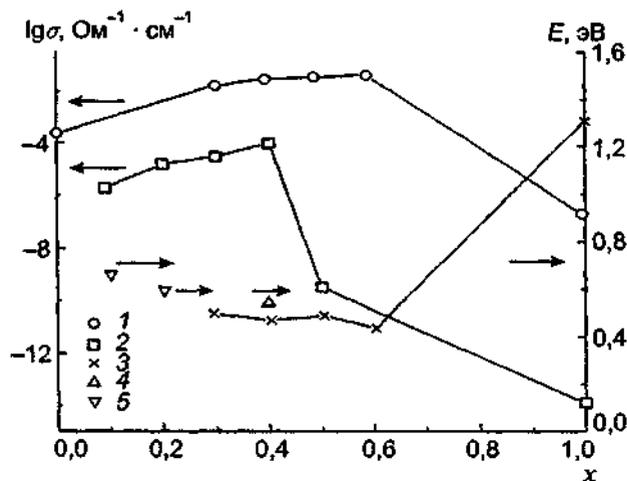


Рис IV 3 1 7 Концентрационные зависимости проводимости и энергии активации проводимости E_a системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Li}_3\text{PO}_4$

1 — σ при 350°C [27], 2 — σ при 100°C [28], 3 — E_a из [27], 4 — E_a из [30], 5 — E_a из [31]

Транспортные характеристики системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{VO}_4$ [33–37] аналогичны характеристикам рассмотренной квазибинарной системы с ортофосфатом лития. Твердые растворы со структурой ортосиликата лития существуют при содержании до 30 мол.% Li_3VO_4 [33] (до 37 мол.% по данным [37]); при более высоких концентрациях образуются твердые растворы на основе Li_3PO_4 [33, 37] (рис. IV.3.1.8). Концентрационные зависимости σ и E_σ для системы показаны на рис. IV.3.1.9. Максимальное значение $\sigma = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C отмечено [37] для 37 мол.% Li_3VO_4 .

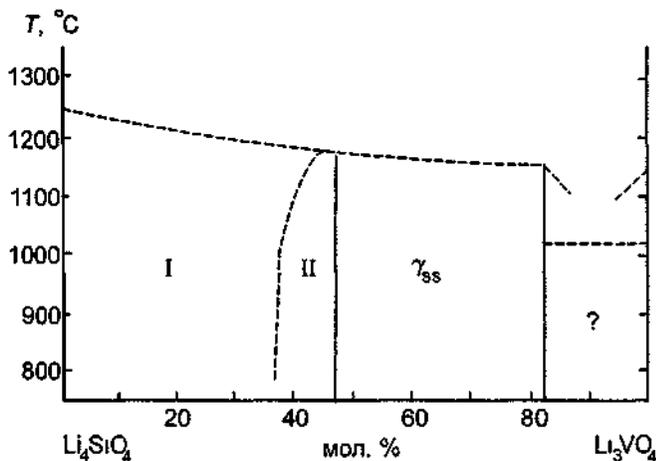


Рис IV 3 1 8 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{VO}_4$
Обозначения см на рис IV 3 1 6

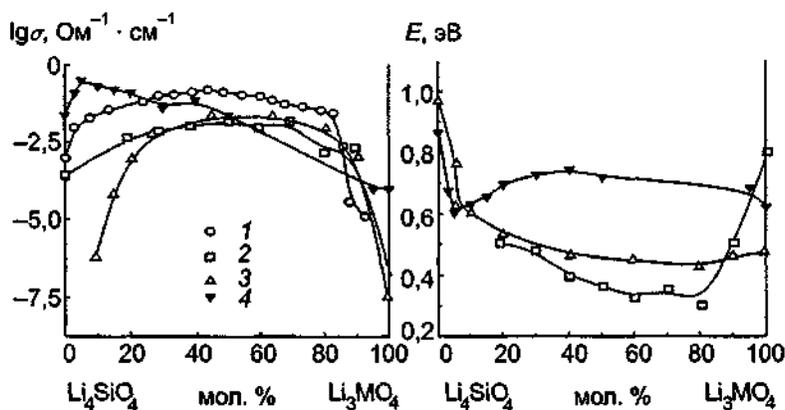


Рис IV 3 1 9 Концентрационные зависимости проводимости и энергии активации проводимости разных систем

1, 2 — $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{VO}_4$ 1 — из [33], 2 — из [34], 3 — $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{AsO}_4$ [38], 4 — $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{NbO}_4$ [39] Значение σ при 1 — 400°C , 2–4 — 300°C

В системе $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{AsO}_4$ твердые растворы на основе Li_4SiO_4 могут содержать до 20 мол.% Li_3AsO_4 [38] (рис. IV.3.1.10). Концентрационные зависимости проводимости изученной системы указаны на рис. IV.3.1.9.

Для системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{NbO}_4$ твердые растворы на основе ортосиликата лития существуют в узкой концентрационной области: от 0 до 5 мол.% ортониобата лития [39] Электропроводность квазибинарной системы показана на рис. IV.3.1.9

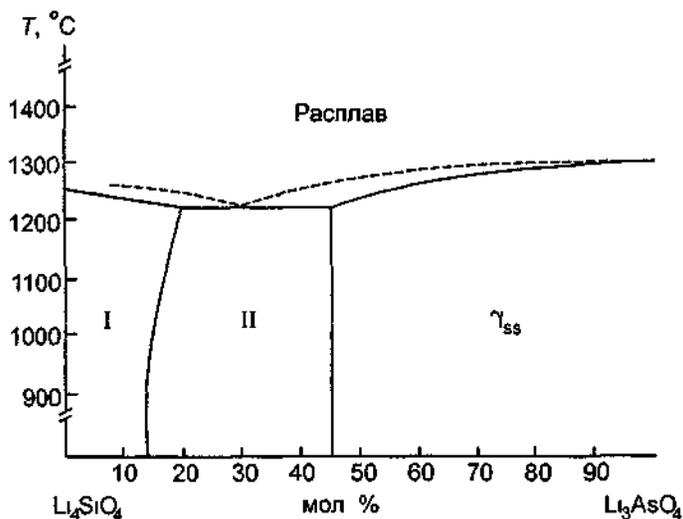


Рис IV 3 1 10 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{AsO}_4$
Обозначения см на рис IV 3 1 6

3.1.6. Системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:M}^{6+}$ ($M = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{S}, \text{Se}$) Бурмакиным с соавторами [40–44] было установлено, что твердые растворы на основе Li_4SiO_4 существуют при содержании 5–7,5, 15–20, 15–20, 20–25 и 30–35 мол Li_2MO_4 для $M = \text{W}, \text{Se}, \text{Mo}, \text{Cr}$ и S соответственно. Резкое увеличение электропроводности (рис IV 3 1 11) твердых растворов $\text{Li}_{4-2x}\text{Si}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ связано, по мнению Бурмакина, с образованием литиевых вакансий в Li-катионной подрешетке упорядоченной фазы ортосиликата лития.

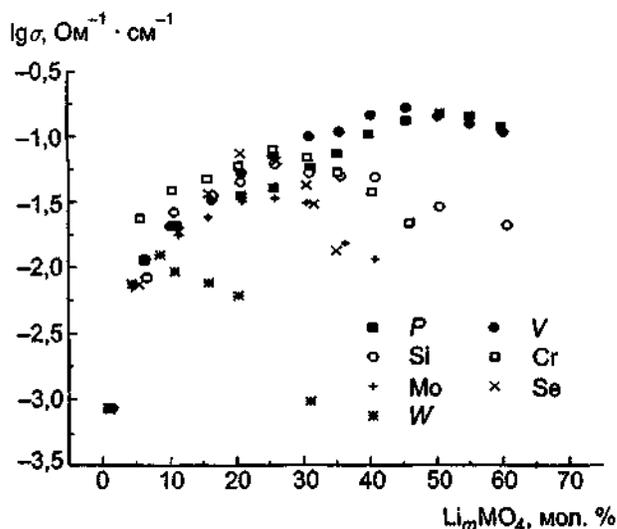


Рис IV 3 1 11 Концентрационные зависимости проводимости (при 400°C) систем $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_m\text{MO}_4$ (по данным [40–44])

Однако отметим, что на фазовой диаграмме системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_2\text{SO}_4$ [45], приведенной на рис IV 3 1 12, видно, что в рассматриваемой системе отсутствуют твердые растворы со структурой ортосиликата лития, что не исключает возможного существования метастабильных фаз или образование высокопроводящих фаз со структурой γ -типа (производной от структуры $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$) [46]. Поэтому заключение Бурмакина [43] о том, что для рассматриваемых систем возрастание σ вызвано исключительно появлением литиевых вакансий в Li-подрешетке упорядоченной фазы ортосиликата лития может в ряде случаев оказаться не совсем корректным.

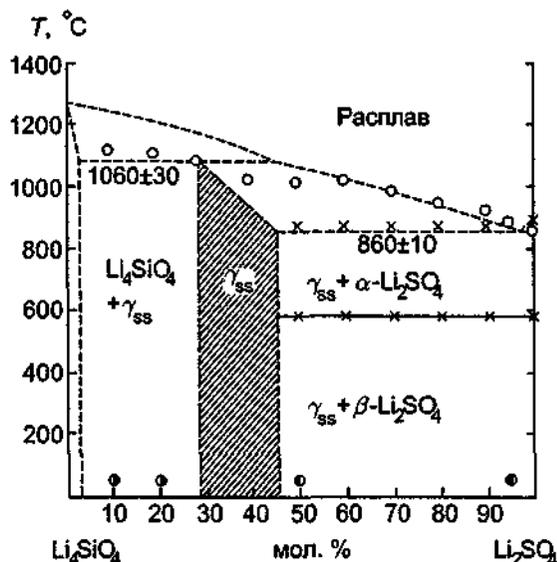


Рис. IV.3.1.12. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$

Выделена область существования твердых растворов с γ -структурой.

Подытоживая исследования электропроводности систем на основе Li_4SiO_4 , можно сделать следующие основные заключения:

1. Значительное увеличение проводимости может быть обусловлено как введением дополнительных катионов лития, так и образованием литиевых вакансий.

2. Возникновение литиевых вакансий является предпочтительным способом создания разупорядоченной подсистемы мобильных катионов и может быть достигнуто как замещением только катионов лития с образованием твердых растворов типа $\text{Li}_{4-x}\text{M}_x^{2+}\text{SiO}_4$, так и замещением катионов кремния на катионы с валентностью +5 и +6 с созданием твердых растворов типа $\text{Li}_{4+(4-x)}\text{M}_x^{2+}\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$.

3. Структурные искажения, вводимые различными допирующими элементами, не играют определяющей роли в транспортных процессах, так как размеры замещающих катионов варьируются в широких пределах (от 0,35 (P^{5+}) до 0,6 Å (Mg^{2+}) при сравнении с 0,42 Å для Si^{4+}), а резкое увеличение σ происходит во всех случаях.

4. Создание литиевых вакансий приводит к увеличению подвижности катионов лития, без изменения "сетки" возможных путей проводимости.

5. Как в чистом, так и легированном ортосиликате лития существуют высокотемпературные структурно разупорядоченные фазы. В ряде случаев возможен, по-видимому, синтез метастабильных (закаленных) образцов твердых растворов с разупорядоченной кристаллической структурой. Этим фактом можно объяснить различие экспериментальных физико-химических характеристик, полученных разными авторами.

6. Влияние как размерного фактора (т.е. соотношения радиусов замещаемого и замещенного ионов), так и межионного взаимодействия (в основном кулоновского взаимодействия, определяемого зарядом ионов) не является доминирующим для транспортных характеристик в твердых растворах на основе ортосиликата лития.

Как уже отмечалось, во многих квазибинарных системах $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{MO}_3$ существуют высокопроводящие фазы со структурами, отличными от моноклинной структуры Li_4SiO_4 . Зачастую твердые растворы имеют орторомбическую, так называемую γ -структуру, и рассмотрение свойств γ -твердых растворов будет проведено ниже (§ 3.3, 3.4).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 West A R // *J Appl Electrochem* 1973 Vol 3, N 4 P 327
- 2 Huggins R A // *Electrochim Acta* 1977 Vol 22, N 7 P 773
- 3 West R A, Glasser F P // *J Mat Sci* 1971 Vol 6, N 8 P 1100
- 4 Бурмакин Е И, Степанов Г К, Дубровина И Г // Докл АН СССР 1975 Т 203, № 5 P 1165
- 5 Бурмакин Е И, Шехтман И Г, Кащенко С М // Журн неорг химии 1981 Т 26, № 11 С 3138
- 6 Tranqui D, Shannon R D, Chen H-Y е а // *Acta Cryst* 1979 Vol B 35, N 11 P 2479
- 7 Vollenkle H, Wittman A, Nowotny H // *Monatsh Chem* 1968 Vol 99, N 4 P 1360
- 8 Бурмакин Е И, Черей А А, Степанов Г К // Изв АН СССР Неорг материалы 1983 Т 19, № 5 P 795
- 9 Hong H Y-P // *Mat Res Bull* 1978 Vol 13 P 117
- 10 Wakihara M, Uchida T, Gohara T // *Solid State Ionics* 1988 Vol 31, N 1 P 17
- 11 Saito Y, Asai T, Ado K е а // *Solid State Ionics* 1990 Vol 40/41 P 34
- 12 Saito Y, Ado K, Asai T е а // *Solid State Ionics* 1991 Vol 47, N 1/2 P 149
- 13 Masquelier C, Tabuchi M, Takeuchi T е а // *Solid State Ionics* 1995 Vol 79, N 2 P 98
- 14 Бурмакин Е И, Дубровина И Г, Розанов И Г // Электрохимия высокотемпературных электролитов / Ред А Н Барабошкин Свердловск, 1977 Вып 25 С 80
- 15 Jackowska K, West A R // *J Mat Sci* 1983 Vol 18, N 8 P 2380
- 16 Jackowska K, West A R // *J Appl Electrochem* 1985 Vol 15, N 3 P 459
- 17 Stebbins J F, Xu Z, Vollath D // *Solid State Ionics* 1995 Vol 78, N 1/2 P L1
- 18 Иванов-Шниц А К, Сызарев С Е // Физ тв тела 1986 Т 28, № 11 P 3541
- 19 Quintana P, West A R // *J Solid State Chem* 1989 Vol 81, N 2 P 257
- 20 Quintana P, Velasco F, West A R // *Solid State Ionics* 1989 Vol 34, N 3 P 149
- 21 Chavarria J B, Quintana P, Huanosta A // *Solid State Ionics* 1996 Vol 83, N 3/4 P 245
- 22 Smith R I, West A R // *J Solid State Chem* 1990 Vol 88 P 564
- 23 Hodge M, Ingram D, West A R // *J Amer Ceram Soc* 1978 Vol 59, N 7/8 P 360
- 24 Aceves Y M, West A R // *J Chem Soc Faraday Trans I* 1982 Vol 78 P 2599
- 25 Шехтман И Г, Бурмакин Е И, Степанов Г К // Изв АН СССР Неорг материалы 1984 Т 20, № 4 С 697
- 26 Khorassani A, Izquierdo G, West A R // *Mat Res Bull* 1981 Vol 16, N 12 P 1561
- 27 Smahi M, Petit D, Gouzbilleau F е а // *Solid State Ionics* 1991 Vol 48 P 213
- 28 Hu Y-W, Raistrick I D, Huggins R A // *Mat Res Bull* 1978 Vol 11 P 1227
- 29 Hu Y-W, Raistrick I D, Huggins R A // *J Electrochem Soc* 1977 Vol 124, N 8 P 1240
- 30 Бурмакин Е И, Шехтман И Г, Жидовинова С В, Волостнов В Г // Журн неорг химии 1984 Т 29, № 1 С 189
- 31 Asai T, Kawai S // *Solid State Commun* 1980 Vol 36, N 10 P 891
- 32 Baur W H, Ohta T // *J Solid State Chem* 1982 Vol 44, N 1 P 50
- 33 Бурмакин Е И, Шехтман И Г, Аликин В М, Степанов Г К // Электрохимия 1981 Т 17, № 11 С 1734
- 34 Chen L, Wang L, Che G, Wang G // *Acta Phys Sin* 1983 Vol 32, N 9 P 1170
- 35 Wang C-Y, Wang L-Z, Shi L, Chen L-Q // *Acta Phys Sin* 1984 Vol 33, N 12 P 1700
- 36 Chen L, Wang L, Che G е а // *Solid State Ionics* 1983 Vol 9/10 P 149
- 37 Khorassani A, West A R // *J Solid State Chem* 1984 Vol 53, N 3 P 369
- 38 Khorassani A, West A R // *Solid State Ionics* 1982 Vol 7, N 1 P 1
- 39 Галицкий И Н, Демидов А И, Морачевский А Г // Журн прикл химии 1992 Т 65, № 1 С 38
- 40 Бурмакин Е И, Степанов Г И, Дубровина И Г, Жидовинова С В // Физическая химия солевых расплавов и твердых электролитов / Ред В Н Чеботин Свердловск, 1978 Вып 26 С 55
- 41 Бурмакин Е И, Шехтман И Г, Степанов Г К // Электрохимия 1982 Т 18, № 2 С 277
- 42 Бурмакин Е И, Жидовинова С В // Журн неорг химии 1980 Т 25, № 7 С 1997
- 43 Virtakt E I // *Solid State Ionics* 1989 Vol 36, N 3/4 P 155
- 44 Шехтман И Г, Бурмакин Е И, Степанов Г К // Изв АН СССР Неорг материалы 1985 Т 21, № 1 С 91
- 45 Dissanayake M A K L, West A R // *J Mat Chem* 1991 Vol 1, N 6 P 1023
- 46 Dissanayake M A K L, Sumathipola H H, Senadeera G K R е а // *Solid state ionic materials* / Eds B V R Chowdari, M Yahaya, I A Talib, M M Salleh Singapore, 1994 P 199

3.2. Li_3XO_4 (X = P, As, V, Cr) и материалы на их основе

Среди литийпроводящих материалов известно большое число твердых растворов с орторомбической структурой, производной от структуры $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Поэтому в первую очередь рассмотрим подробнее особенности кристаллического строения Li_3XO_4 (X = P, As, V, Cr)

Ортофосфат лития имеет три полиморфные модификации [1,2], две из которых (β - и γ -) могут существовать при комнатной температуре. β -фаза, термодинамически стабильная при комнатной температуре, трансформируется при нагреве в районе 400°C в γ -фазу, и этот переход имеет черты мартенситного превращения [3]. При охлаждении γ -фаза существует вплоть до комнатных температур. Структура β -фазы может быть описана как упорядоченная типа вюрцита (ZnS или ZnO). Высокотемпературная α -фаза существует выше 1167°C вплоть до температуры плавления ($1205\text{--}1225^\circ\text{C}$).



Структура высокотемпературной модификации $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ была изучена в [1, 2] и показана на рис. IV.3.2.1. Она составлена из цепочек тетраэдров вдоль винтовой оси 2_1 (пр. гр. Pcm , $a = 4,926 \text{ \AA}$,

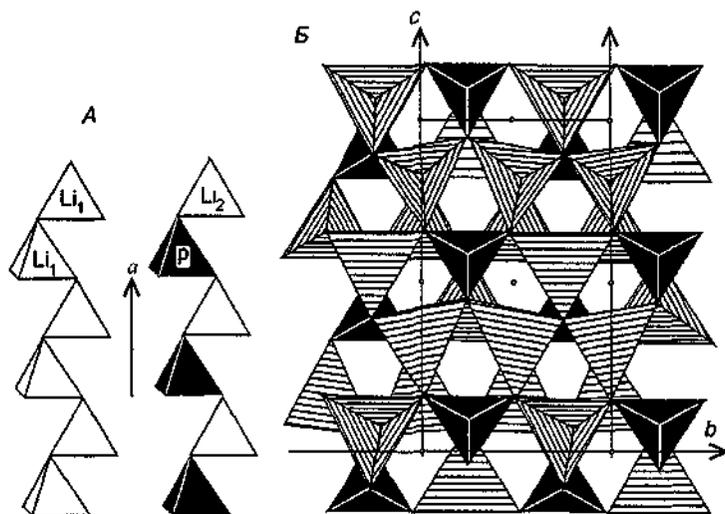


Рис IV 3 2 1 Структура $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (по [2])
 А — цепочки, составленные из двух типов тетраэдров Li_1 и $\text{Li}_2\text{-P}$, Б — проекция вдоль оси плотнейшей упаковки

$b = 6,129 \text{ \AA}$, $c = 10,483 \text{ \AA}$): один сорт цепочек составлен только из Li_1 -тетраэдров, а второй — из чередующихся Li_2 -тетраэдров и изолированных PO_4 -тетраэдров. Заметим, что Li_2 -тетраэдры врезаются в стенки из Li_1 -тетраэдров и имеют с ними общие ребра. Вдоль оси b соседние (на разных высотах) P -тетраэдры разделены пустыми centrosимметричными тетраэдрами. Таким образом, в структуре имеются два типа катионных позиций и пустые междоузельные позиции (рис. IV.3.2.1,Б). Характер распределения электронной плотности в Li_1 -тетраэдрах подтверждает представление о наличии ковалентной составляющей связей $\text{Li}\text{—O}$ в случае тетраэдрической координации атомов лития [4].

В жестком каркасе есть возможность обмена катионов лития между позициями, поскольку размер наиболее узких мест составляет $4,12 \text{ \AA}$, т.е. превышает удвоенную сумму ионных радиусов Li^+ и O^{2-} , равную $4,0 \text{ \AA}$. Однако в стехиометрическом Li_3PO_4 все катионы лития занимают свои основные узельные позиции и поэтому проводимость низка: менее $10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 25°C).

Высокотемпературная фаза Li_3AsO_4 изоструктурна $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ [5], и прецизионные нейтроноструктурные исследования указывают на расщепление литиевых позиций при высоких (850°C) температурах.

Сравнительный анализ структуры $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ и моноклинной фазы Li_4SiO_4 указывает на близость мотивов обоих соединений с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода. По-видимому, при уменьшении числа катионов в Li_4SiO_4 (за счет замещения высокозарядными ионами) энергетически

более выгодна структура типа γ - Li_3PO_4 . Вместе с тем переход к структурам γ -типа можно рассматривать как стабилизацию высокотемпературной γ -фазы Li_3XO_4 (имеется аналогия со стабилизацией α -фазы AgI при синтезе новых ТЭЛ). Как видно из работ [6–9], существуют твердые растворы $\text{Li}_{3+x}(\text{X}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4$, структурная формула которых может быть записана в виде $\text{Li}_y[\text{Li}_3\text{X}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4]$. Атомы, заключенные в квадратные скобки, образуют жесткий каркас типа γ - Li_3PO_4 , а оставшиеся катионы лития слабо связаны с остовом и распределены по каналам проводимости, что и обеспечивает возможность осуществления быстрого ионного транспорта.

Существование двух сортов ионов лития — “замороженных” в остове и мобильных в междоузлиях — было подтверждено прямыми исследованиями подвижности Li^+ методом ЯМР [10].

Высокопроводящие твердые растворы со структурой γ -типа были изучены в системах Li_3PO_4 — Li_4SiO_4 [11–16], Li_3PO_4 — Li_3BO_3 [17], Li_3VO_4 — Li_4SiO_4 [18–22], Li_3VO_4 — Li_4TiO_4 [23], Li_3VO_4 — Li_4GeO_4 [24], Li_3AsO_4 — Li_4SiO_4 [24].

Согласно изложенным представлениям о структуре твердых растворов можно предполагать, что геометрия и размеры каналов проводимости благоприятны для движения катионов лития, поэтому величина σ будет определяться концентрацией внекаркасных Li^+ . Действительно, как видно из сопоставления фазовых диаграмм и концентрационных зависимостей проводимости (см. рис. IV.3.1.6 — IV.3.1.11) максимальные значения электропроводности отвечают верхним границам однофазных областей твердых растворов γ -типа, т.е. максимальной концентрации междоузельных ионов лития. Например, замещение $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+} + \text{Li}^+$ приводит к возрастанию проводимости от 10^{-11} до 10^{-6} $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ при комнатной температуре.

Анализ концентрационных зависимостей проводимости систем Li_3XO_4 — Li_4SiO_4 ($\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$) (рис. IV.3.1.7 и IV.3.1.9) показывает, что кривые $\sigma(x)$ имеют характерный колоколообразный вид во всем интервале концентраций с захватом областей моноклинных твердых растворов на основе Li_4SiO_4 и орторомбических твердых растворов на основе γ - Li_3XO_4 . Поскольку структуры Li_4SiO_4 и γ - Li_3XO_4 близки, то Хорассани и Вест [22] предложили следующее объяснение наблюдаемой функциональной зависимости. В Li_3XO_4 есть структурные вакантные позиции для катионов лития, но нет свободных (не связанных с жестким каркасом) Li^+ ; в Li_4SiO_4 все возможные позиции заняты катионами лития, т.е. нет пустых позиций. И в том, и в другом случае проводимость будет низкой, поскольку в рамках простейшей модели с ограниченным числом позиций проводимость $\sigma \propto An(1-n/N)$ (где n — число потенциально подвижных катионов, N — число доступных для них кристаллографических позиций). Таким образом, записывая химическую формулу твердого раствора в виде $\text{Li}_{3+x}\text{X}_{1-x}^{5+}\text{Si}_x\text{O}_4$ (без учета различия структур), становится ясным, что максимум σ достигается при $x = 0,5$, т.е. 50 мол.% Li_4SiO_4 . Реально точка максимума сдвинута в сторону меньшего содержания Li_4SiO_4 , что может быть связано как с влиянием чисто геометрических (структурных) факторов, так и с возможным межионным взаимодействием.

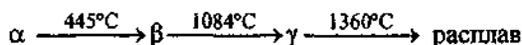
Отметим, что твердые растворы со структурами типа γ - Li_3PO_4 образуются не только в системах на основе Li_3XO_4 , но и в других системах, например, в матрицах Li_4SiO_4 , допированных высокой концентрацией элементов различной валентности: Li_4SiO_4 — Li_2MoO_4 [25, 26], Li_4SiO_4 — Li_2WO_4 [27], Li_4SiO_4 — Li_2CrO_4 [28, 29], Li_4SiO_4 — Li_2SeO_4 [30], Li_4SiO_4 — Li_2SO_4 [31].

Существование γ -структуры в системе $\text{Li}_{4-2x}\text{Si}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$ ($x = 0,34$) было подтверждено прямыми нейтроноструктурными исследованиями [32]: действительно $\text{Li}_{3,4}\text{Si}_{0,7}\text{S}_{0,3}\text{O}_4$ имеет ромбическую симметрию (пр. гр. Pmnb , $a = 6,1701 \text{ \AA}$, $b = 10,6550 \text{ \AA}$, $c = 5,0175 \text{ \AA}$) с мотивом γ - Li_3PO_4 , а дополнительные ионы лития занимают междоузельные позиции одного типа.

Отметим, что в системе Li_3CrO_4 — Li_4SiO_4 твердые растворы с общей формулой $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ со структурой типа γ - Li_3PO_4 в диапазоне $0,3 < x < 0,65$ имеют смешанную ио-

но-электронную проводимость [29]. При $x \leq 0,5$ материалы являются преимущественно электронными проводниками: для $x = 0,5$ $\sigma_{el} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C . По мере увеличения x доля ионной компоненты возрастает и при $x = 0,7$ $\sigma_i = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C .

Для рассмотренных выше систем в Li_3XO_4 вводились избыточные катионы лития, а в [33, 34] была сделана попытка ввести в матрицу Li_3PO_4 литиевые вакансии. В системе $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{—Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ структура типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ была обнаружена для соединения $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, которое имеет α - и β -модификации, причем структура β -фазы — ромбическая:



Однако проводимость соединения не очень высока, как видно из рис. IV.3.2.2.

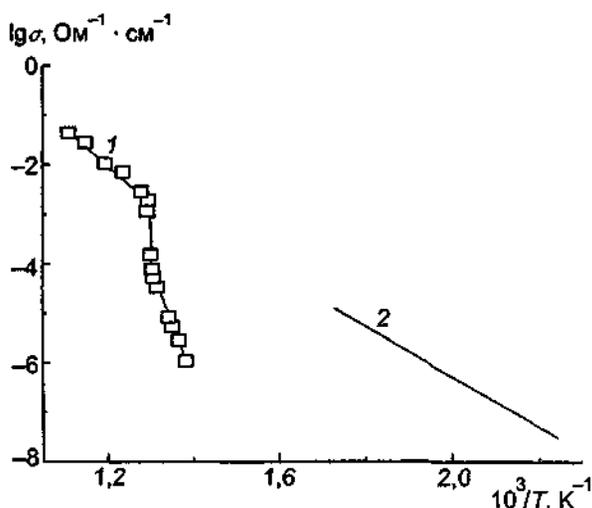


Рис IV.3.2.2 Температурная зависимость проводимости $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ (1) [33] и $\text{Li}_{12}\text{ssPO}_3\text{73N}_0\text{14}$ (2) [35]

Твердый раствор с дефицитом лития (по сравнению с Li_3PO_4) был синтезирован в системе $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{—Li}_3\text{N}$ [35]. Кристаллическая структура $\text{Li}_{2,28}\text{PO}_{3,73}\text{N}_{0,14}$ была изучена методом нейтронной дифракции. Нестехиометрическая фаза имела структуру $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ с орторомбической симметрией (пр.гр. Pnmb , $a = 6,1153 \text{ \AA}$, $b = 10,469 \text{ \AA}$, $c = 4,9195 \text{ \AA}$). В элементарной ячейке 3,25% анионных позиций остаются вакантными, из них 1,75% требуется для компенсации 4,0% литиевых вакансий. Большая концентрация вакансий Li^+ приводит к существенному возрастанию ионной проводимости (рис. IV.2.3.2) и уменьшению энергии активации проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

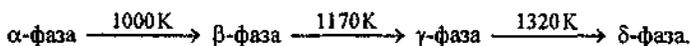
- 1 Zemann J // Acta Cryst 1980 Vol 13, N 4 P 863
- 2 Бондарева О С, Симонов М А, Белов Н В // Докл АН СССР 1978 Т 240, № 1 С 75
- 3 Ibarra-Ramirez C, Villafructe-Castrejon M E, West A R // J Mat Sci 1985 Vol 20, N 3 P 812
- 4 Якубович О В, Урусов В С // Кристаллография 1997 Т 42, № 2 С 301
- 5 Abrahams I, Bruce P G, David W I F, West A R // J Solid State Chem 1994 Vol 110, N 2 P 243
- 6 Tranqui D, Shannon R D, Chen H-Y e a // Acta Cryst 1979 Vol B35, N 11 P 2479
- 7 Бурмакин Е И, Черей А А, Степанов Г К // Изв АН СССР Неорг материалы 1983 Т 19, № 5 С 795
- 8 Wakihara M, Uchida T, Gohara T // Solid State Ionics 1988 Vol 31, N 1 P 17
- 9 Jackowska K, West A R // J Mat Sci 1983 Vol 18, N 8 P 2380

- 10 *Вопилов В А, Бузник В М, Бурмакин Е И // Ядерный магнитный резонанс и внутренние движения в кристаллах / Ред Э Н Зеер Красноярск, 1981 С 140*
- 11 *Khorassani A, Izquierdo G West AR // Mat Res Bull 1981 Vol 16, N 12 P 1561*
- 12 *Smaith M, Petit D, Gouzbilleau F e a // Solid State Ionics 1991 Vol 48, N 3 P 213*
- 13 *Hu Y-W, Raistrick I D, Huggins R A // Mat Res Bull 1978 Vol 11 P 1227*
- 14 *Hu Y-W, Raistrick I D, Huggins R A // J Electrochem Soc 1977 Vol 124, N 8 P 1240*
- 15 *Бурмакин Е И, Шехтман И Г, Жидовинова С В, Волостонов В Г // Журн неорг химии 1984 Т 29, № 1 С 189*
- 16 *Asai T, Kawai S // Solid State Commun 1980 Vol 36, N 10 P 891*
- 17 *Зелютин Г В, Пахомов Г Б, Баталов Н Н, Вакарин С В // Электрохимия 1992 Т 28, № 10 С 1584*
- 18 *Бурмакин Е И, Шехтман И Г, Аликин В М, Степанов Г К // Электрохимия 1981 Т 17, № 11 С 1734*
- 19 *Chen L, Wang L, Che G, Wang G // Acta Phys Sin 1983 Vol 32, N 9 P 1170*
- 20 *Wang C-Y, Wang L-Z, Shi L, Chen L-Q // Acta Phys Sin 1984 Vol 33, N 12 P 1700*
- 21 *Chen L, Wang L, Che G e a // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10 P 149*
- 22 *Khorassani A, West R A // J Solid State Chem 1984 Vol 53, N 3 P 369*
- 23 *Бурмакин Е И, Аликин В Н // Изв АН СССР Неорг материалы 1987 Т 23, № 5 С 816*
- 24 *Бурмакин Е И, Аликин В Н, Степанов Г К // Изв АН СССР Неорг материалы 1984 Т 20, № 2 С 296*
- 25 *Бурмакин Е И, Шехтман И Г, Степанов Г К // Электрохимия 1992 Т 18, № 2 С 277*
- 26 *Kiyvano J, Nagamine M, Higuchi M, Kato M // Denki Kagaku 1981 Vol 49, N 10 P 667*
- 27 *Бурмакин Е И, Степанов Г И, Дубровина И Г, Жидовинова С В // Физическая химия солевых расплавов и твердых электролитов / Ред В Н Чеботин Свердловск, 1978 Вып 26 С 55*
- 28 *Бурмакин Е И, Шехтман И Г, Степанов Г К // Электрохимия 1982 Т 18, № 2 С 277*
- 29 *Sumathipala H H, Dissanayake M A K L, West A R // J Electrochem Soc 1995 Vol 142, N 7 P 2138*
- 30 *Шехтман И Г, Бурмакин Е И, Степанов Г К // Изв АН СССР Неорг материалы 1985 Т 21, № 1 С 91*
- 31 *Dissanayake M A K L, West A R // J Mat Chem 1991 Vol 1, N 6 P 1023*
- 32 *Fitch A N, Fender B E F, Talbot J // J Solid State Chem 1984 Vol 55, N 1 P 14*
- 33 *Torres-Trevino G, West A R // J Solid State Chem 1986 Vol 61, N 1 P 56*
- 34 *Torres-Trevino G, West A R // J Solid State Chem 1987 Vol 71 P 380*
- 35 *Wang B, Chakoumakos B C, Sales B C e a // J Solid State Chem 1995 Vol 115, N 2 P 313*

3.3. Твердые электролиты на основе Li_4GeO_4

Среди литийпроводящих ТЭЛ большое число синтезированных материалов с γ -структурой найдено в системах на основе ортогерманата лития

В основе кристаллической структуры Li_4GeO_4 лежит каркас из LiO_4 -тетраэдров [1], при этом элементарная ячейка ортогерманата лития содержит восемь атомов Li, упорядоченных по двум восьмикратным позициям 8e и 8g. Вероятно, этим полным упорядочением и предопределяется низкая ионная проводимость соединения $\sigma = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 700 К [2]. При $T > 1000$ К в ортогерманате лития происходит структурный фазовый переход, вызывающий скачкообразное увеличение ионной проводимости ($\sigma = 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 1000 К [2, 3]) (рис IV 3.3.1). β -фаза Li_4GeO_4 — моноклинная, возможно, изоструктурна высокотемпературной фазе ортосиликата лития. Данные ДТА свидетельствуют о возможном наличии еще двух фазовых переходов в Li_4GeO_4 [4]



Дифракционная картина в области температур 1170–1320 К соответствовала γ -структуре, а в области температур свыше 1320 К несколько видоизменялась

В отличие от систем на основе Li_4SiO_4 в материалах на основе Li_4GeO_4 при допировании матрицы двух- (Zn^{2+}) [5], трех- (Al^{3+} [6, 7], Ga^{3+} [7], Fe^{3+} [8]), пяти- (P^{5+} [9], V^{5+} [10]) и шестивалентными катионами (Mo^{6+} [11], Se^{6+} [12], S^{6+} [13], W^{6+} [14], Cr^{6+} [15]) происходит образование γ -структур.

Рассмотрим более подробно твердые растворы, допированные цинком, поскольку они обладают высокой проводимостью и были выделены в специальный класс LISICON.

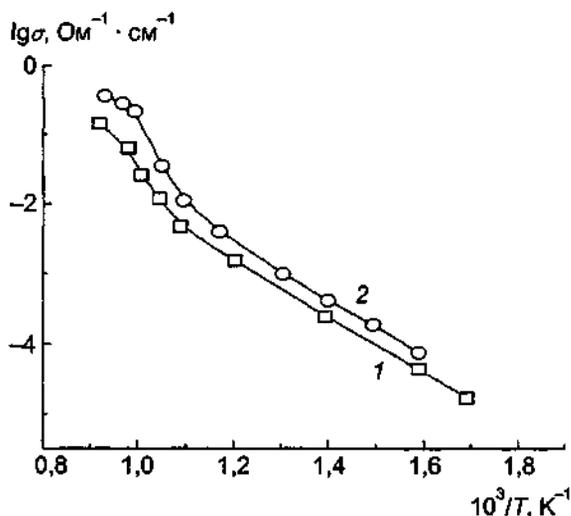


Рис IV 331 Проводимость ортогерманата лития Li_4GeO_4
 1 — по данным [2], 2 — по данным [3]

3.3.1. Семейство LISICON. В системе $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{—Zn}_2\text{GeO}_4$ Хонгом [5] был обнаружен высокопроводящий состав LISICON (название образовано из первых букв английского словосочетания Li-Super Ionic CONductor) $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (или $\text{Li}_{3,5}\text{Zn}_{0,25}\text{GeO}_4$), имеющий структуру γ -типа и проводимость $0,13 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ при 300°C . По мнению Брюса и Веста [16], в основе образования проводящих твердых растворов лежит эффект стабилизации высокотемпературной γ -фазы промежуточного соединения $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$. Электропроводность $\text{Li}_{3,5}\text{Zn}_{0,25}\text{GeO}_4$ быстро уменьшается с падением температуры и составляет приблизительно $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре [17, 18]. Кроме того, состав, предложенный Хонгом, термодинамически нестабилен ниже 900 K [16, 19], а также реагирует с CO_2 в окружающей атмосфере и вступает в химическую реакцию с расплавленным литием [20]. Более стабильными являются твердые растворы с большим содержанием Zn, т.е. $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$.

Детальные нейтроноструктурные исследования показали [21], что LISICON имеет орторомбическую симметрию (пр.гр. Pnma , $a = 10,828 \text{ \AA}$, $b = 6,251 \text{ \AA}$, $c = 5,140 \text{ \AA}$), и его жесткий каркас аналогичен каркасу $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$: основные различия связаны с распределением избыточных катионов лития по пустотам каркаса. В элементарной ячейке 3,5 катиона лития распределены по 4 типам различных позиций. Тетраэдрические позиции 4c и 8d, входящие в жесткий каркас, ионы Li^+ занимают совместно с ионами Zn^{2+} , т.е. каркас может быть записан в виде $[\text{Li}_{2,75}\text{Zn}_{0,25}\text{GeO}_4]^{1-}$. Каждый катион находится в кислородном тетраэдре, а каждый ион кислорода связан с 4 катионами. Оставшиеся катионы лития (3 из общего числа 14 в элементарной ячейке) занимают октаэдрические позиции 4c и 4a. Заселенность междуузельных позиций ионов лития зависит от общей концентрации ионов лития и для $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,25}\text{GeO}_4$ составляет 0,55 и 0,16 для Li1 в позициях 4c и Li2 в позициях 4a соответственно. Катионы Li1 и Li2 имеют аномально высокие амплитуды тепловых колебаний, что указывает на их высокую подвижность.

Позиции Li1 и Li2 связаны между собой, причем наиболее узкие места в каналах проводимости имеют вид параллелограммов с размерами $3,54$ и $5,22 \text{ \AA}$, что достаточно для свободного прохождения катиона лития, поскольку удвоенная сумма ионных радиусов Li^+ и O^{2-} составляет $2,0 \text{ \AA}$. Все катионы, входящие в состав каркаса, образуют сильные ковалентные связи с кислородом, что ослабляет связь между междуузельными катионами и анионами каркаса. В рассматриваемой структуре каждый ион кислорода связан с четырьмя катионами решетки, т.е. все sp^3 -орбитали участвуют в этих ковалентных связях, не оставляя возможности для ковалентной связи с междуузельными ионами лития.

Значения параметров ионной проводимости материалов семейства LISICON приведены в табл. 1 и на рис. IV.3.3.2, а композиционные зависимости σ и энергии активации проводимости для твердых растворов $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeO}_4$ показаны на рис. IV.3.3.3 [22–31]. Максимальное значение проводимости достигается при $x \sim 0,25 \pm 0,32$ в зависимости от температурного интервала. Брюс и Вест отметили [18], что значения энергии активации проводимости E_{σ} предэкспоненциального множителя σ_0 проходят через максимум при $x \approx 0,5-0,6$.

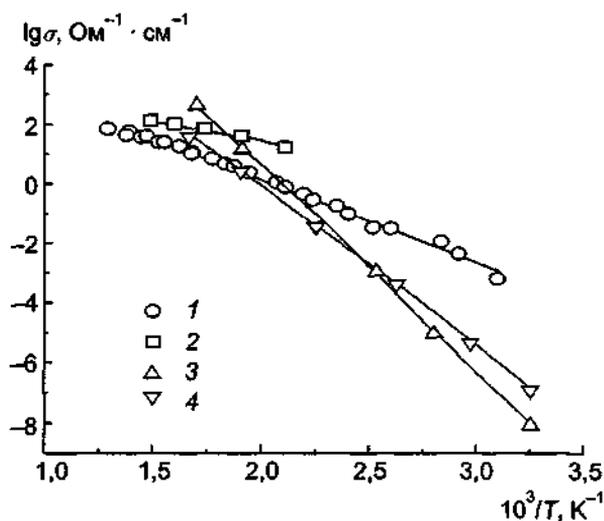


Рис IV 3 3 2 Проводимость твердых растворов системы LISICON $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeO}_4$ $x = 0,25$ 1 — по данным [20], 2 — по данным [5], 3 — по данным [24], $x = 0,5$ 4 — по данным [24]

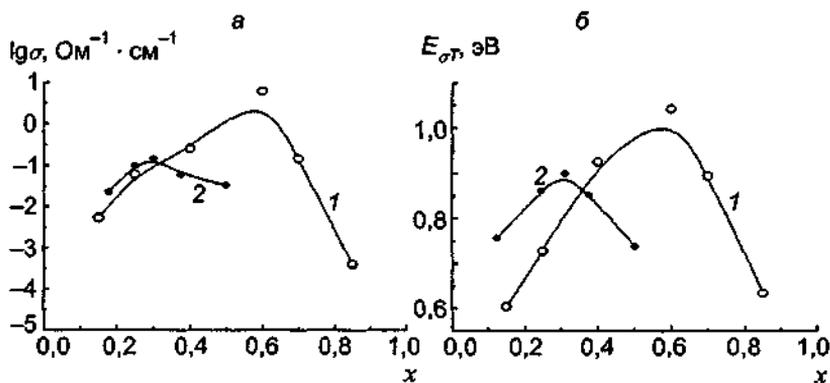


Рис IV 3 3 3 Концентрационные зависимости проводимости при 300°C (а) и энергии активации проводимости (б) системы LISICON $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeO}_4$ 1 — экстраполированные значения σ по данным [18], 2 — по данным [25]

Зависимость сопротивления от давления для $\text{Li}_{3,5}\text{Zn}_{0,25}\text{GeO}_4$ и $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ имеет выраженный максимум при $P \sim 20$ кбар [27], что приводит к изменению не только величины активационного объема, но и его знака (табл. 2).

Таблица 1. Параметры транспортных процессов в ТЭЛ LISICON
($\text{Li}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{GeO}_4$)

Метод	σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (температура, К)	E_a , эВ (темп. интервал, К)	Литература
$x = 0,25$, поликристалл			
Проводимость	0,13 (573)	0,24 (573–673)	[5]
"	0,1 (573)	0,89 (298–573)	[29]
"	0,0125 (573)	0,56 (323–573)	[20]
"		0,42 (>573)	
"	0,0247 (578)	0,6 (306–578)	[24]
ЯМР		0,19 (230–398)	[24]
		0,375 (200–666)	[28]
ТермоЭДС		0,59 (306–473)	[26]
$x = 0,25$, монокристалл			
Проводимость	0,125 (573)	0,5–0,8 (258–353)	[30]
"		0,92 (353–413)	
"		0,64 (413–573)	
"		0,36 (>573)	
ЯМР		0,1 (150–273)	[28]
		0,6 (273–340)	[30]
$x = 0,5$, поликристалл			
Проводимость	0,00947 (573)	0,47 (306–578)	[24]
"	0,005 (773) (пленка)		[22]
ЯМР		0,17 (298–398)	[24]
		0,371 (200–666)	[28]
ТермоЭДС		0,5 (306–473)	[26]

Таблица 2. Значения активационных объемов для ТЭЛ семейства LISICON [27]

Соединение	Активационный объем, ΔV , $\text{см}^3/\text{моль}$		
$\text{Li}_{1,5}\text{Zn}_{0,25}\text{GeO}_4$	0,26	-0,36	-0,24
	(1–13 кбар)	(27–35 кбар)	(35–80 кбар)
$\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$	0,58	-0,53	0,19
	(1–15 кбар)	(30–40 кбар)	(42–80 кбар)

Как видно из табл. 1, данные различных исследователей дают существенный разброс параметров проводимости. Цикл работ Брюса и Веста показал [16–18], что твердые растворы семейства LISICON при низких температурах стабильны в узком интервале составов от $x \approx 0,45$ до $x \approx 0,55$. Такое заключение было сделано на основе изучения системы Li_4GeO_4 — Zn_2GeO_4 (рис. IV.3.3.4), в которой при 50 мол.% Zn_2GeO_4 существует соединение $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$. Отметим важное обстоятельство, что $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ имеет типичную γ -структуру, производную от γ - Li_3PO_4 . Состав, исследованный Хонгом (с $x = 0,25$), стабилен при $T > 900$ К. Поэтому при пониженных температурах многие твердые растворы с большой концентрацией лития термодинамически нестабильны и разлагаются с выделением плохопроводящей фазы ортогерманата лития. Достаточно большой разброс экспериментальных значений проводимости обусловлен, таким образом, разным термодинамическим состоянием изучаемых образцов.

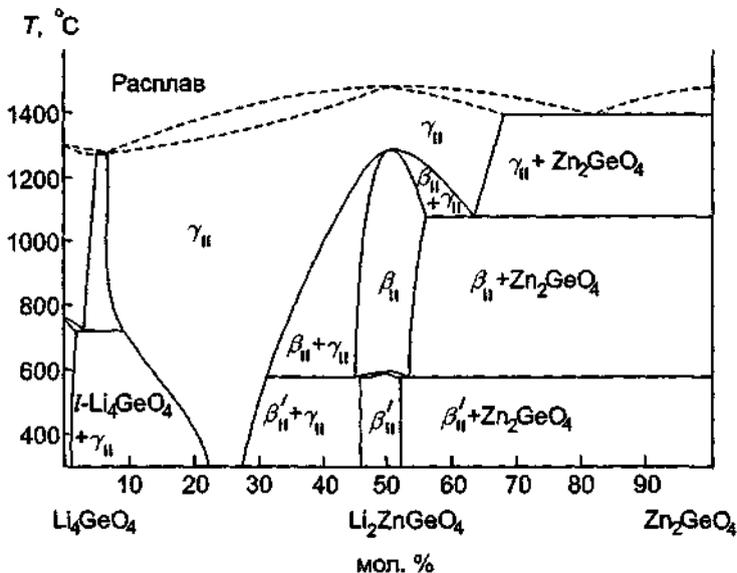


Рис IV 3 3 4 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Zn}_2\text{GeO}_4$ [17]
 γ_{II} — твердые растворы LISICON

Так, Хонг изучал, по-видимому, закаленный твердый раствор, что и позволило получить очень высокие характеристики материала.

3.3.2. Системы $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{:M}_2\text{O}_3$ ($M^{3+} = \text{Al, Ga, Fe}$) и $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_{2-z}\text{M}^{2+}\text{O}_4$ ($M = \text{P}^{5+}, \text{V}^{5+}, \text{Cr}^{5+}; \text{Mo}^{6+}, \text{S}^{6+}, \text{Se}^{6+}, \text{W}^{6+}, \text{Cr}^{6+}$) После синтеза семейства высокопроводящих литиевых электролитов типа LISICON внимание исследователей привлекли и другие ТЭЛ на основе ортогерманата лития. Было изучено влияние различных допирующих элементов M^{2+} , отличающихся не только размерами, но и валентностью. Уже при описании свойств системы $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{:Zn}$ отмечалось, что при достижении некоторой критической концентрации катионов Zn^{2+} происходит образование твердых растворов с γ -структурой. При этом атомы цинка занимают позиции лития в псевдокаркасе $[\text{Li}_{3-z}\text{Zn}_z\text{GeO}_4]$, а проводимость возрастает за счет статистически распределенных Li^+ в каналах структуры

Аналогичные результаты были получены и для других твердых растворов с $M^{2+} = \text{Al, Ga, Fe}$ [5–8, 31–33] (рис IV 3 3 5), $M^{2+} = \text{V, P, Cr}$ [9, 10, 34–36] (рис IV 3 3 6), и $M^{6+} = \text{Mo, S, Se, W, Cr}$ [11–15, 37] (рис IV 3 3 7). При образовании однофазных твердых растворов $\text{Li}_{4-z}\text{M}_z^{2+}\text{GeO}_4$ (для $z < 4$) и $\text{Li}_{4-(z-4)x}\text{M}_x^{2+}\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4$ (для $z > 4$) наблюдается резкое уменьшение полного сопротивления образцов (примерно на 4 порядка при 600 К). Область существования таких твердых растворов с γ -структурой определяется видом допирующего элемента, температурой синтеза и в ряде случаев очень широка (до 55 мол % в системе с Li_2SO_4 [13] (до 42 мол % по данным [37])). Для некоторых систем (например $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_2\text{VO}_4$), что следует из изучения фазовых диаграмм, область существования однофазных твердых растворов продлевается почти до 100 мол % допанта, если возможно образование растворов с γ -структурой на основе как Li_4GeO_4 , так и $\text{Li}_{2-z}\text{M}^{2+}\text{O}_4$ (таких, как Li_2PO_4 , Li_2VO_4 и т.п.). Концентрационные зависимости параметров проводимости, приведенные на рис IV 3 3 6 и IV 3 3 7, существенно образом отличаются от аналогичных зависимостей для силикатных систем главным образом в том, что максимальные значения проводимости сильно смещены в область малых концентраций x .

Ивановым-Шицем и Сигаревым был предложен [4, 38] механизм образования γ -структуры в материалах на основе ортогерманата лития, в основе которого лежит факт существования фазового перехода в γ -фазу исходной матрицы Li_4GeO_4 . Введение катионов M^{2+} в матрицу приводит как к сдвигу температур структурных фазовых переходов в сторону понижения, так и к внесению в тетраэдрический каркас Li_4GeO_4 искажений, обуславливающих возможность стабилизации высокотемпературной

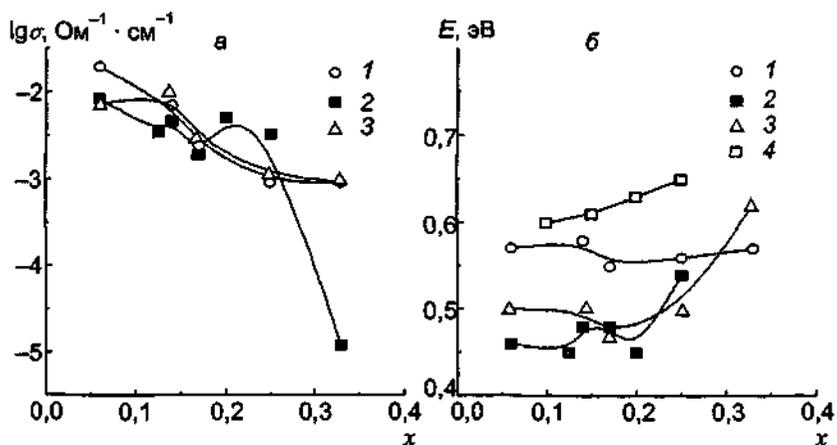


Рис IV 3 3 5 Концентрационные зависимости проводимости при 300°C (а) и энергии активации (б) твердых растворов $\text{Li}_{4-3x}\text{M}_x\text{GeO}_4$ по данным [11–15,37]

1 — M = Fe (по данным [7]), 2 — M = Al (по данным [7]), 3 — Ga (по данным [7]), 4 — M = Al (по данным [33])

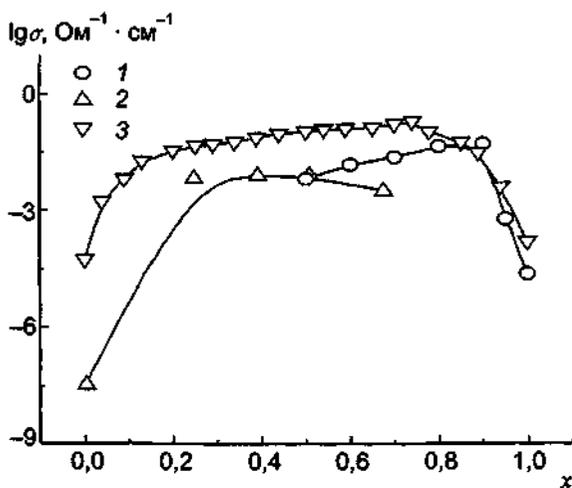


Рис IV 3 3 6 Концентрационные зависимости проводимости систем $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_3\text{MO}_4$ ($\text{M}^{3+} = \text{V}, \text{Cr}^{3+}, \text{P}$)

1 — M = Cr, T = 300°C, по [36], 2 — M = V, T = 180°C, по [10], 3 — M = P, T = 400°C, по [9]

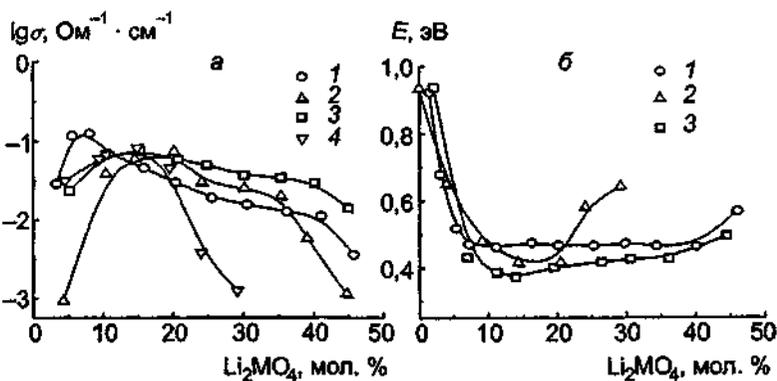


Рис IV 3 3 7 Концентрационные зависимости проводимости при 300°C (а) и энергии активации (б) систем $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_2\text{MO}_4$ (M = Cr, Mo, Se, W) по данным [11–15,37]

а 1 — Cr, 2 — Mo, 3 — Se, 4 — W, б 1 — Cr, 2 — Mo, 3 — W

фазы. Наблюдаемая γ -структура в ионных проводниках на основе Li_4GeO_4 является застabilизированной высокотемпературной (и высокопроводящей) модификацией кристаллической структуры чистого ортогерманата лития.

При легировании матрицы происходит замещение катионов Li^+ или Ge^{4+} (входящих в состав псевдокаркаса) катионами M^{z+} и переход к γ -структуре. Этот процесс может идти по следующим схемам замещения:



где V_{Li} — вакансии ионов лития.

Общая химическая формула ионного проводника может быть записана в виде



или



где z и z' — валентность вводимого и замещаемого катионов соответственно.

Более сложный случай одновременного замещения Li^+ и Ge^{4+} в матрице трехвалентными ионами также с образованием твердого раствора с γ -структурой рассмотрен в [39]; например, замещение типа $2\text{Li}^+ + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 2\text{M}^{3+}$ приводит к возникновению γ -структуры в композициях $\text{Li}_{4+x}\text{M}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4$ с $x \leq 0,11$ (для $\text{M} = \text{Ga}$).

В соответствии с (1) и (2) следует, что оставшиеся вне псевдокаркаса $(1-(z-z')x)$ ионов лития являются легко подвижными, распределены по каналам проводимости и обеспечивают возможность ионного переноса. Верхняя граница области существования высокопроводящих твердых растворов определяется условием сохранения γ -структуры, т.е. $x^h \leq 1/(z-z')$. Такое условие означает, что при $x > x^h$ для сохранения общей электронейтральности кристалла необходимо убрать часть катионов Li^+ , входящих в состав псевдокаркаса, а это должно привести к его разрушению.

В табл. 3 приведены экспериментальные и вычисленные значения x^h для некоторых катионов M^{z+} . Из нее видно, что экспериментальным значениям x^h для тяжелых многозарядных катионов (для всех M^{3+} и $\text{M}^{6+} = \text{Mo}, \text{S}, \text{Cr}$) больше соответствует схема замещения (B), а для M^{2+} , M^{3+} и $\text{M}^{6+} = \text{Se}, \text{W}$ ближе схема замещения (A).

Таблица 3. Верхняя граница (x^h) области существования твердых растворов на основе Li_4GeO_4 с γ -структурой

Катион M^{z+}	x^h , расчетное		x^h , экспер.	Литература
	Схема (A)	Схема (B)		
Zn^{2+}	1,0	-0,5	1,36	[16]
Al^{3+}	0,5	-1,0	0,5	[6, 7]
Ga^{3+}	0,5	-1,0	0,5	[7]
Fe^{3+}	0,5	-1,0	0,5	[8]
P^{3+}	0,25	1	0,95	[9]
V^{3+}	0,25	1	1	[10]
			0,75	[35]
Cr^{5+}	0,25	1	0,65	[36]
Mo^{6+}	0,2	0,5	0,45	[11]
S^{6+}	0,2	0,5	0,55	[13]
			0,42	[37]
Se^{6+}	0,2	0,5	0,25	[12]
Cr^{6+}	0,2	0,5	0,4	[15]
W^{6+}	0,2	0,5	0,2	[14]

При концентрации легирующего элемента, соответствующей верхней границе области существования γ -структуры (x^h), ионная проводимость исследованных образцов резко снижается (примерно на 5 порядков), что подтверждает прямую связь между наличием γ -структуры и высокой ионной проводимостью материала.

Из предлагаемой структурной модели ионных проводников на основе Li_4GeO_4 ясно, что подвижными носителями являются не все катионы лития, а лишь их часть, не связанная с жестким остовом. Для твердых растворов на основе Li_4GeO_4 с добавками Zn^{2+} [21, 26–28], P^{5+} [41, 42], Ga^{3+} [32] методами рентгеновского и нейтроноструктурного анализа и ЯМР было показано наличие двух типов катионов лития в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Для $\text{Li}_{2,5}\text{Ga}_{0,5}\text{GeO}_4$ [32] прямыми структурными экспериментами было доказано, что часть ионов Ga замещает ионы лития в решеточных позициях.

В рамках рассмотренной модели концентрация лития вне жесткого остова равна $n = 1 - (z - z')x$. Следовательно, ионная проводимость также должна зависеть от содержания легирующего элемента и будет определяться следующим выражением:

$$\sigma = An\left(1 - \frac{n}{N}\right) = A[1 - (z - z')x]\left[1 - \frac{1 - (z - z')x}{N}\right], \quad (3)$$

где N — число позиций на каждый подвижный ион в единице объема, постоянная A не зависит от n .

Рассчитанный ход концентрационной зависимости $\sigma(x)$ при $N = 1$ и 2 для частных случаев $z = 2$ и 3, $z' = 1$ показан на рис. IV.3.3.8. Видно, что различие в числе доступных для ионов проводимости позиций заметно проявляется только в области $x < 0,1$. Для $N = 1$ наблюдается плавное увеличение σ с ростом x в интервале $0 \leq x \leq 0,15$, тогда как для $N = 2$ при $x = 0$ находится максимум проводимости, а затем σ постепенно уменьшается.

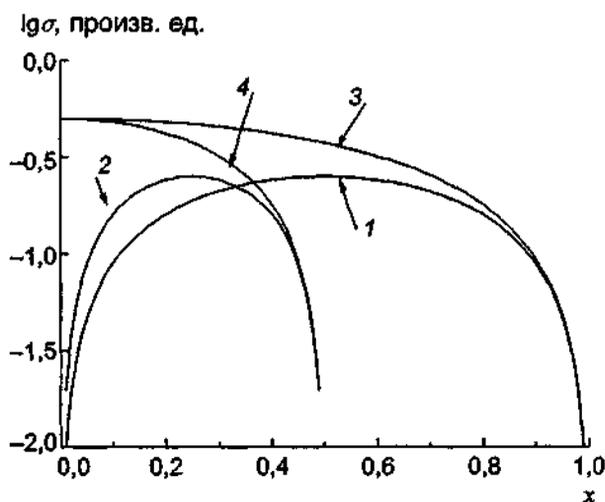


Рис IV 3 3 8 Расчетный ход концентрационных зависимостей в соответствии с уравнением (3)

1 — $N = 1, z = 2, z' = 1$, 2 — $N = 1, z = 3, z' = 1$, 3 — $N = 2, z = 2, z' = 1$, 4 — $N = 2, z = 3, z' = 1$

Выражение (3) позволяет рассчитать концентрационные зависимости проводимости $\sigma(x)$, если известен параметр N . Определение этого параметра основывалось на экспериментально найденных значениях x для максимума проводимости в наиболее изученной системе LISICON ($\text{Li}_{3,5}\text{Zn}_{0,25}\text{GeO}_4$), поскольку для нее известны и структурные данные [5, 40].

Точка максимума σ при $T \approx 373$ К наблюдается при $x \approx 0,5$, а при $T \approx 573$ К при $x = 0,3$. В рамках предполагаемой модели зависимость $x_{\text{max}}(T)$ скорее всего связана с ростом числа

кристаллографических позиций, доступных для ионов проводимости. Легко видеть, что точке экстремума выражения (В) отвечает значение $x_{\max} = (z-N)/2(z-z')$, откуда можно определить N :

$$N = \frac{2(z-z')}{x_{\max} - 2} \quad (4)$$

Подставляя в (4) экспериментальные значения x_{\max} , получаем $N_l = 1$ и $N_h = 1,3$ для низко- и высокотемпературных областей соответственно. Поскольку исследованные твердые растворы являются застabilизированной высокотемпературной фазой исходной матрицы — ортогерманата лития, то можно предположить, что величина N сохраняется для всех материалов с “ γ -структурой” и не зависит от типа концентрации допирующих элементов.

На рис. IV.3.3.9 приведены экспериментальные и расчетные кривые $\sigma(x)$ для различных M^{z+} с валентностью z от 2 до 6 с использованием обеих схем замещения. Концентрационные зависимости при $z = 2$ (схема (А)) и при $z = 5$ (схема (В)), а также при $z = 3$ (схема (А)) и $z = 6$ (схема (В)) совпадают. Из рисунка видно хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными кривыми. Также следует указать на совпадение расчетных и экспериментальных значений x_{\max} .

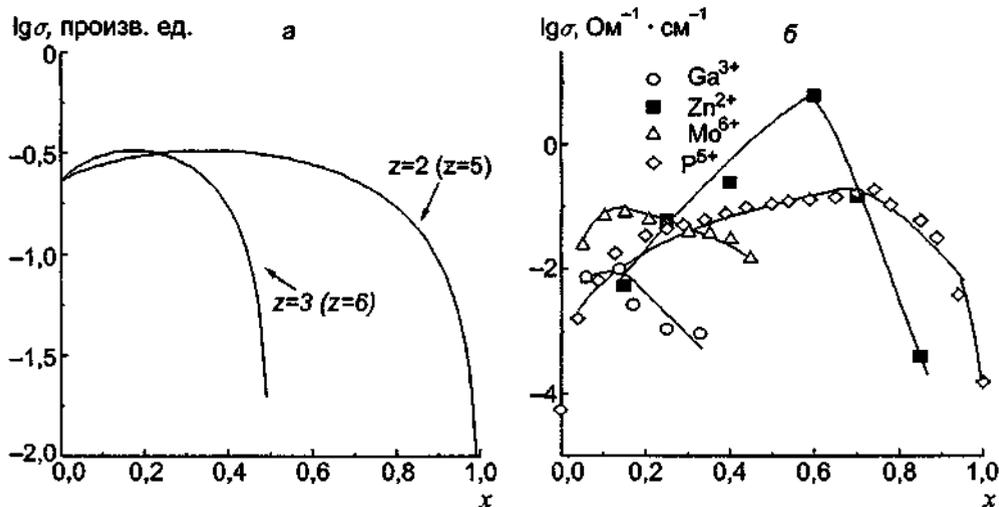


Рис IV 3 3 9 Рассчитанные по уравнению (3) (а) и экспериментальные кривые проводимости (б) для ионов-заместителей с разной валентностью (экспериментальные данные взяты в соответствии с рис IV 3 3 3–IV 3 3 7)

Согласно предлагаемой модели величина ионной проводимости (см. соотношение (3) обязана зависеть от параметров z , z' и x ; поэтому материалы с различным типом легирующего элемента M^{z+} будут иметь одинаковые проводимости при различных значениях x . Данные, приведенные в табл. 3, это подтверждают.

Отсутствие монокристаллических образцов не позволяет судить об анизотропии проводимости материалов на основе Li_4GeO_4 . Однако по данным ИК- и рамановской спектроскопии [44] в Li_4GeO_4 максимальные амплитуды колебаний катионов Li^+ направлены вдоль [010] направления, что может отвечать и самому благоприятному направлению ионного транспорта.

Как следует из уравнения (3), наиболее предпочтительный случай для создания высокопроводящих композиций — легирование матрицы элементами с той же валентностью, что и замещаемый атом. При этом число подвижных ионов лития остается максимальным и не зависит от концентрации примеси. Однако согласно имеющимся данным [4, 43, 45] при замещениях $\text{Ge} \rightarrow \text{Ti}$, Si или $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$ твердые растворы с “ γ -структурой” не образуются, а ионная проводимость получаемых материалов не превышает $\sigma \leq 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 573 К. Причина этого заключается, по-видимому, в существенной разнице ионных радиусов замещаемого и замещающего элементов, что исключает вхождение допанта в тетраэдрические или октаэдрические пустоты плотной упаковки ионов кислорода в Li_4GeO_4 .

Во многих работах отмечается нестабильность ионных проводников на основе Li_4GeO_4 в области повышенных температур при хранении образцов как на воздухе, так и в вакууме. В рамках описанного выше подхода такое поведение ионных проводников объясняется структурным переходом метастабильной “закаленной” γ - (или δ) фазы Li_4GeO_4 в стабильную при $T < 1000 \text{ К}$ α -модификацию. Разнообразие физико-химических свойств, определяемое различным электронным строением атомов, вводимых в матрицу, может обуславливать разную термодинамическую стабильность “закаленных” фаз.

Наконец, отметим возможность синтеза смешанных ионно-электронных проводников в системе $\text{Li}_{4-2x}\text{Co}_x\text{GeO}_4$ ($0,15 < x < 0,8$), обладающих кристаллической структурой γ -типа [46, 47]. Наибольшая общая проводимость — у состава с $x = 0,25$, $\sigma = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 27°C и $\sigma = 3,35 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C ; соответствующая энергия активации составляет 0,71 эВ. Электронная компонента проводимости очень чувствительна к содержанию в образце кобальта, и при $x = 0,6$ электропроводность имеет практически электронный характер. Максимальная ионная составляющая проводимости составляет около 19% для твердого раствора $\text{Li}_{3,5}\text{Co}_{0,25}\text{GeO}_4$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Vollenke H, Wittmann A // Z Kristallogr 1969 Bd 128, N 1 S 68
- 2 Liebert В Е, Huggins R A // Mat Res Bull 1976 Vol 11 P 533
- 3 Бурмакин Е И, Черей А А, Степанов Г К // Докл АН СССР 1981 Т 256, № 1 С 105
- 4 Иванов-Шниц А К, Сигарев С Е // Кристаллография 1986 Т 31, № 6 С 1130
- 5 Hong H Y -P // Mat Res Bull 1978 Vol 13, N 2 P 117
- 6 Бурмакин Е И, Черей А А, Степанов Г К // Изв АН СССР Неорг материалы 1981 Т 17, № 10 С 1837
- 7 Демьянец Л Н, Иванов-Шниц А К, Сигарев С Е // Физ тв тела 1985 Т 27, № 10 С 3134
- 8 Иванов-Шниц А К, Любутин И С, Сигарев С Е, Терзиев В Г // Физ тв тела 1985 Т 27, № 11 С 3362
- 9 Бурмакин Е И, Степанов Г К, Жидовинова С В // Электрохимия 1982 Т 18, № 5 С 649
- 10 Kiyano J, West A R // Mat Res Bull 1980 Vol 15 P 1661
- 11 Бурмакин Е И // Электрохимия 1983 Т 19, № 2 С 260
- 12 Бурмакин Е И, Аликин В Н, Степанов Г К // Электрохимия 1985 Т 21, № 8 С 1074
- 13 Бурмакин Е И, Аликин В Н // Изв АН СССР Неорг материалы 1986 Т 22, № 9 С 1525
- 14 Бурмакин Е И, Аликин В Н // Электрохимия 1987 Т 23, № 8 С 1124
- 15 Бурмакин Е И, Аликин В Н // Изв АН СССР Неорг материалы 1988 Т 24, № 6 С 1004
- 16 Bruce P G, West A R // Mat Res Bull 1980 Vol 15 P 379
- 17 Bruce P G, West A R // J Solid State Chem 1982 Vol 44, N 3 P 354
- 18 Bruce P G, West A R // J Solid State Chem 1984 Vol 53 P 430
- 19 Kamphorst J G, Hellstrom E E // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 3/4 P 187
- 20 Alpen U, von, Bell M F, Wichelhaus W e a // Electrochim Acta 1978 Vol 23, N 12 P 1395
- 21 Abrahams I, Bruce P G, West A R, David W I F // J Solid State Chem 1988 Vol 75, N 2 P 390
- 22 Ohtsuka H, Yamaji A // Solid State Ionics 1983 Vol 8, N 1 P 43
- 23 Bruce P G, West A R // J Electrochem Soc 1983 Vol 130, N 3 P 662
- 24 Mazumdar D, Bose D N, Mukherjee M L e a // Mat Res Bull 1983 Vol 18, N 1 P 79
- 25 Kurek P, Bogusz W // Phys Stat Sol (a) 1983 Vol 78 P K117
- 26 Masumdar D, Bose D N, Mukherjee M L // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 4 P 143

- 27 Bose D N, Parthasarathy G, Mazumdar D, Gopal E S R // Phys Rev Lett 1984 Vol 53, N 14 P 1368
 28 Bose M, Basu A // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 539
 29 Bayard N L // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 479
 30 Li Z-R, Xue R-J, Chen L-Q // Acta Phys Sin 1981 Vol 30, N 10 P 1388
 31 Robertson A D, West A R // Solid State Ionics 1992 Vol 58, N 3/4 P 351
 32 Robertson A D, West A R // J Mat Chem 1994 Vol 4, N 3 P 457
 33 Lee C K, West A R // J Mat Chem 1993 Vol 3, N 2 P 191
 34 Sunandana C S, Kumaraswami T // Materials for solid state batteries / Eds B V R Chowdari, S Radhakrishna Singapore, 1986 P 429
 35 Bose M, Basu A, Masumdar D, Bose D N // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 2 P 101
 36 Dissanayake M A K L, Gunawardane R P, Sumathipala H H, West A R // Solid State Ionics 1995 Vol 76, N 3/4 P 215
 37 Dissanayake M A K L, Gunawardane R P, Sumathipala H H et al // Solid state ionic materials / Eds B V R Chowdari, M Yahaya, I A Talib, M M Salleh Singapore, 1994 P 199
 38 Ivanov-Schitz A K, Sigaryov S E // Solid State Ionics 1988 Vol 27, N 1 P 89
 39 Rodger A R, Kuwano J, West A R // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 3 P 185
 40 Plattner E, Vollenke H // Monatsh Chem 1979 Vol 110 P 693
 41 Bonинов В А, Бузник В М, Бурмакин Е И // Ядерная магнитная релаксация и динамика спиновых систем / Ред Э П Зеер Красноярск, 1982 С 115
 42 Бурмакин Е И, Аликин В Н // Тез докл IX Всесоюз конф по физ химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов Свердловск, 1987 Т 3 С 127
 43 Hodge M, Ingram D, West A R // J Amer Ceram Soc 1978 Vol 59, N 7/8 P 360
 44 Fomichev V V, Proskuryakova E V // J Solid State Chem 1997 Vol 134, N 2 P 232
 45 Шехтман И Г, Бурмакин Е И, Степанов Г К // Изв АН СССР Неорг материалы 1984 Т 20, № 4 С 697
 46 Sumathipala H H, Dissanayake M A K L, West A R // Solid state ionics new developments / Eds B V R Chowdari, M A K L Dissanayake, M A Careem Singapore, 1996 P 335
 47 Sumathipala H H, Dissanayake M A K L, West A R // Solid State Ionics 1996 Vol 86/87, pt I P 719

3.4. $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ и материалы на его основе

В серии работ Бурмакиным с сопр. [1–3] было установлено, что германат лития состава $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ при повышенных температурах имеет высокую Li^+ -ионную проводимость, которая может быть существенно увеличена за счет гетеровалентных замещений. Образование вакансий может происходить за счет замещения как части лития ионами двух- (Zn, Mg) и трехвалентных (Al) элементов [2–4], так и части германия на пяти- (V) или шестивалентный (S, Se, Cr, Mo, W) элемент [5, 6]. Возникающие при этом твердые растворы $\text{Li}_{6-(z+1)x}\text{M}^{z+}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ (z — валентность М-иона) имеют области существования орторомбической структуры (сильно искаженная структура γ -фазы Li_3PO_4 [6]). Минимальная концентрация модифицирующих катионов М, при которой заканчивается переход к γ -структуре, составляет $x = 0,2\text{--}0,4$

Междоузельные катионы лития также могут быть внедрены в структуру $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ путем гетеровалентных замещений [4, 7] с образованием твердых растворов $\text{Li}_{6+x}\text{Ge}_2\text{-}_x\text{M}_x^{3+}\text{O}_7$. В этом случае орторомбические структуры стехиометрических фаз можно отнести к слабо искаженной структуре γ -фазы Li_3PO_4 .

Анализ экспериментальных данных (рис IV.3.4.1) показывает, что наибольшая ионная проводимость отвечает именно твердым растворам с орторомбической структурой, производной от структуры $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Как и в других ТЭЛ с γ -структурой, ионный перенос в материалах на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ осуществляется ионами лития, не входящими в жесткий каркас типа Li_3PO_4 . При пересчете на формульную единицу базисной структуры Li_3PO_4 германат лития содержит не 4, а 3,5 атома кислорода (Li_3GeO_3), которые могут образовать лишь 3,5 ковалентных связей со всеми катионами твердого раствора. В силу этого состав жесткой решетки может быть представлен в виде $\text{Li}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$, и общая формула рассмотренных твердых растворов может быть записана как



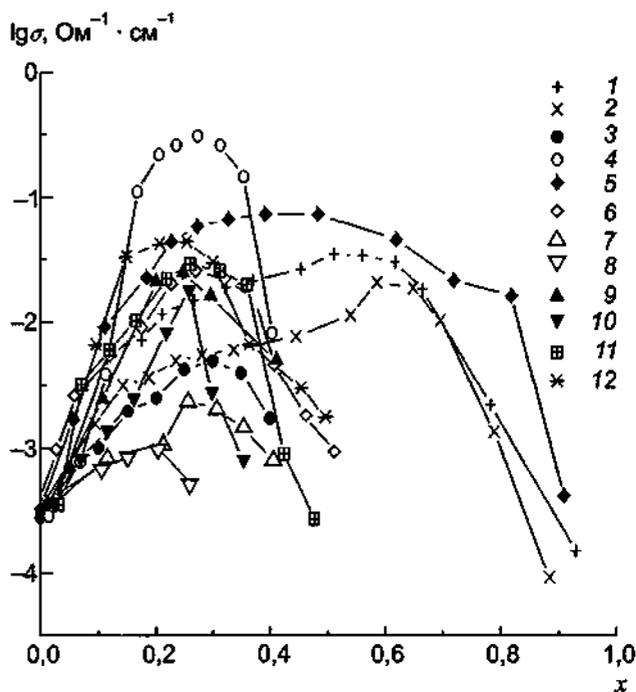
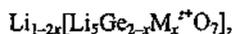


Рис IV.3.4.1 Концентрационные зависимости проводимости (при 400°C) твердых растворов на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$.

1 — $\text{Li}_{6-2x}\text{Zn}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ (по данным [2]); 2 — $\text{Li}_{6-2x}\text{Mg}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ (по данным [3]), 3 — $\text{Li}_{6-3x}\text{Al}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ (по данным [4]), 4 — $\text{Li}_{6+x}\text{Ge}_{2-x}\text{AlO}_7$ (по данным [4]), 5 — $\text{Li}_{6-x}\text{Ge}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ (по данным [5]); 6 — $\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ (по данным [5]), 7 — $\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{S}_x\text{O}_7$ (по данным [6]); 8 — $\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{Se}_x\text{O}_7$ (по данным [6]), 9 — $\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_7$ (по данным [6]), 10 — $\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_7$ (по данным [6]), 11 — $\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ (по данным [6]), 12 — $\text{Li}_{6+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ (по данным [8])



Очевидно, что наиболее предпочтительными являются замещения с введением дополнительных ионов лития, как получено в эксперименте (рис. IV.3.4.1) для замещений $\text{Ge} \rightarrow \text{Al}$, Fe .

Анализ транспортных характеристик ТЭЛ $\text{Li}_{6,25}\text{Ge}_{1,75-x}\text{Mo}_{0,25}\text{A}_x\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Al}$, Ga ; $\text{A} = \text{Si}$, Ti) позволил сделать заключение [8], что при неизменной кристаллической структуре и постоянной концентрации носителей заряда проводимость изученных систем определяется главным образом геометрическими факторами.

Возрастание ионной проводимости отмечено и при изучении системы $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7\text{—Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [9] (рис. IV.3.4.2). В области содержания 20–60 мол.% $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ полученные образцы представляли со-

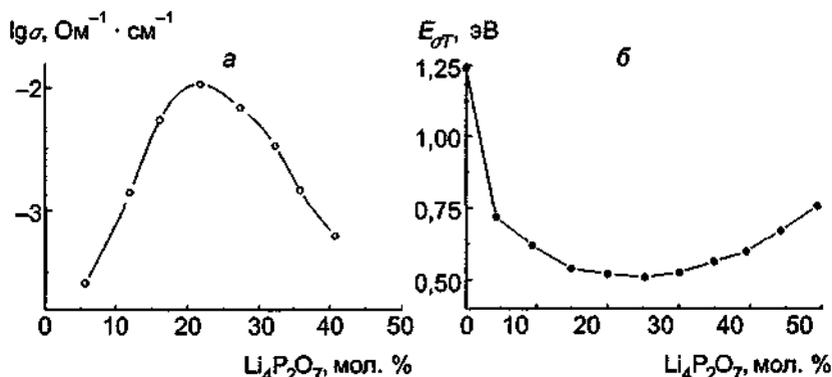


Рис IV.3.4.2 Концентрационные зависимости электропроводности при $T = 300^\circ\text{C}$ (а) и энергии активации ТЭЛ (б) системы $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7\text{—Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (по данным [8]).

бой твердые растворы с орторомбической структурой. Максимальная электропроводность (около 10^{-2} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при 300°C) в системе наблюдается вблизи нижней концентрационной границы однофазной области (20 мол.% Li₄P₂O₇). При дальнейшем увеличении содержания пирофосфата лития проводимость снижается как из-за уменьшения концентрации носителей заряда, так и, возможно, вследствие ухудшения геометрии каналов при замещении больших катионов германия (ионный радиус $r(\text{Ge}^{4+}) = 5,3 \text{ \AA}$) на малые фосфора ($r(\text{P}^{5+}) = 3,5 \text{ \AA}$).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бурмакин Е И, Аликин В Н // Изв АН СССР Неорг материалы 1984 Т 20, № 1 С 170
- 2 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Изв АН СССР Неорг материалы 1989 Т 25, № 12 С 2053
- 3 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш, Коровенкова Е С // Изв АН СССР Неорг материалы 1991 Т 27, № 2 С 331
- 4 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Изв АН СССР Неорг материалы 1989 Т 26, № 3 С 582
- 5 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш, Коровенкова Е С // Изв АН СССР Неорг материалы 1991 Т 27, № 7 С 1514
- 6 Бурмакин Е И, Смирнов Н Б, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1992 Т 28, № 12 С 1885
- 7 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш, Коровенкова Е С // Электрохимия 1990 Т 26, № 12 С 1684
- 8 Шехтман Г Ш, Апарина Е Р, Бурмакин Е И, Есина Н О // Электрохимия 1993 Т 29, № 11 С 1411
- 9 Бурмакин Е И, Апарина Е Р, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1992 Т 28, № 12 С 1863

3.5. Li₃N и материалы на его основе

Нитрид лития (Li₃N) — один из наиболее известных и перспективных материалов с высокой ионной проводимостью, которая составляет 10^{-4} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при 25°C [1]. Фазовая диаграмма системы Li—Li₃N (как часть полной диаграммы Li—N) впервые была описана в [2] (рис. IV.3.5.1); она представляет собой простую систему с эвтектическим составом, близким к составу чистого лития; температура плавления Li₃N 813°C.

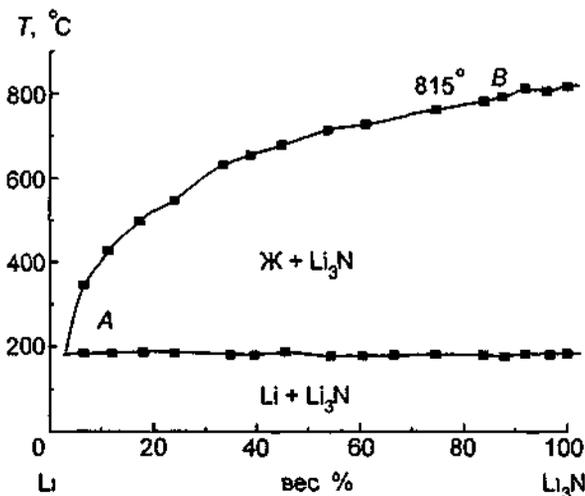


Рис IV.3.5.1 Диаграмма плавкости системы литий—нитрид лития [2]

Нитрид лития может быть получен в результате протекания реакции между металлическим литием и газообразным азотом. Подробное описание различных вариантов метода синтеза дано в работе [3]. Для синтеза металлический литий в Mo- или W-тигле помещался в стальной толстостенный контейнер, который откачивался до вакуума 10^{-2} мм рт. ст., и затем в контейнер под давлением закачивался азот. Реакция между Li и N₂ протекала при 800°C. Порошок Li₃N имел темно-красную окраску, при выдержке на воздухе цвет изменялся на голубой и фиолетовый.

Для получения крупных монокристаллов Li_3N использовали [3, 4] метод Чохральского (подробное описание дано в гл. II, §2), что позволило вырастить монокристаллические булы рубинового цвета размером до 50 мм в длину и диаметром до 35 мм. Низкотемпературный метод выращивания качественных кристаллов Li_3N был предложен в [5]. Рост кристаллов происходит в жидком натрии, в котором растворен Li в эквимолярном соотношении. При помещении сплава в атмосферу азота при температуре немного выше 303°C протекает реакция азотирования лития. Сначала Li_3N растворяется в расплаве, но затем происходит насыщение и идет реакция осаждения кристаллов в виде гексагональных пластин размером 2–5 мм.

Небольшие кристаллы гексагональной формы (толщиной 200 мкм и площадью 3 мм²), но очень высокого качества были получены [6, 7] прямым азотированием чистого лития.

Структура кристаллов Li_3N была определена Рабенау и Шульцем [8] и представляет из себя чередование слоев из Li и Li_2N (рис. IV.3.5.2); нитрид лития имеет гексагональную симметрию, пр.гр. $R\bar{6}/mnp$.

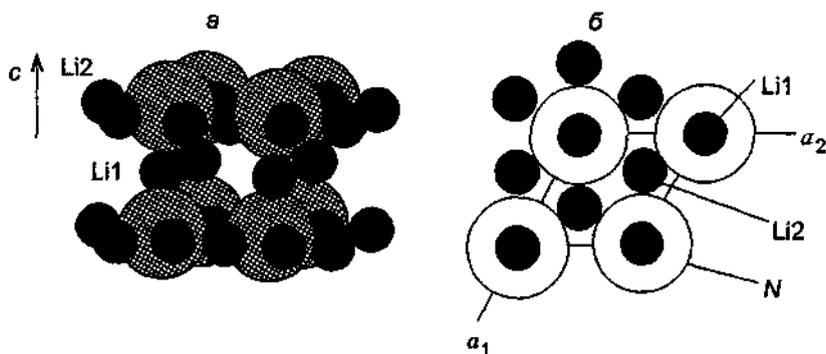


Рис. IV.3.5.2 Кристаллическая структура Li_3N .
а — вид по оси c ; б — проекция на плоскость a_1a_2 .

В решетке Li_3N существуют два типа позиций для ионов лития: Li1 — между слоями и Li2 — в слоях Li_2N . В идеальном случае все позиции заняты, и, следовательно, ионный транспорт в кристалле затруднен. Таким образом, необходимо создание дефектов кристаллической решетки, например, за счет отклонения состава от стехиометрического или введения специальных допирующих элементов.

Ионная проводимость

Проводимость Li_3N была впервые изучена Боукампом и Хаггинсом [9, 10] на поликристаллических образцах и Альпенем с соавторами [11–13] на монокристаллах. Преимущественно ионный характер проводимости был доказан прямыми измерениями чисел переноса методом Тубандта [1, 11], а также измерениями электронной составляющей проводимости. На рис. IV.3.5.3 показана температурная зависимость σ нитрида лития, измеренная на поли- и монокристаллах. Как видно из него, наблюдается анизотропия σ , т.е. проводимость, измеренная перпендикулярно кристаллографическим слоям (т.е. параллельно оси c), на порядок меньше проводимости вдоль слоев, и эта разница уменьшается при повышенных температурах. Величина проводимости поликристаллических материалов ненамного уступает максимальным значениям σ монокристаллов (рис. IV.3.5.3): σ составляет (при 300 К) $1,2 \cdot 10^{-3}$ (\perp оси c) и $1 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹·см⁻¹ (\parallel оси c) для монокристаллов и $(4\text{--}6) \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹ для поликристаллов [10, 14].

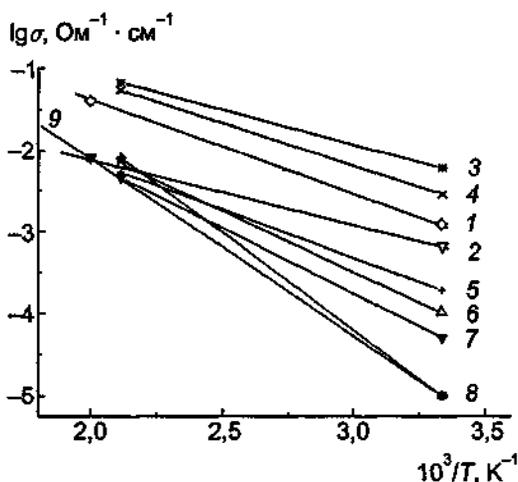


Рис IV 3 5 3 Проводимость Li_3N и $\text{Li}_3\text{N}-\text{M}$ (по данным [10, 12, 13, 24])

1 — монокристалл, $\sigma \parallel$ оси c , 2 — монокристалл, $\sigma \perp$ оси c , 3 — поликристалл, $\text{M}=\text{H}$, 1,8 ат %, 4 — поликристалл, $\text{M}=\text{H}$, 1,0 ат %, 5 — поликристалл, $\text{M}=\text{H}$, 0,24 ат %, 6 — поликристалл, $\text{M}=\text{Mg}$, 1,0 ат %, 7 — поликристалл, $\text{M}=\text{Cu}$, 1,0 ат %, 8 — поликристалл, $\text{M}=\text{Al}$, 1,0 ат %, 9 — поликристалл (примеси не определены)

Для объяснения столь высокой ионной проводимости были привлечены результаты прецизионных структурных исследований [15–19]. Полученные результаты свидетельствовали, что позиции $\text{Li}1$ полностью заселены при всех температурах, в то время как 1–2% позиций типа $\text{Li}2$ являются вакантными при низких температурах, и число вакансий возрастает при высоких температурах. Именно пустые $\text{Li}2$ позиции и отвечают за механизм ионного транспорта в Li_3N . Как следует из анализа электронной плотности, позиции $\text{Li}2$ в слоях Li_2N (рис. IV.3.5.4) “соединены” друг с другом, что означает сильные ангармонические колебания ионов $\text{Li}2$. На рис. IV.3.5.5 показан схематический вид потенциального рельефа, полученный из анализа структурных данных. Из него видно, что “возбужденные” ионы лития могут легко переходить из одной позиции в другую, так как величина потенциального барьера невелика и составляет 0,29 эВ (что согласуется с энергией активации проводимости при измерениях электропроводности перпендикулярно оси c).

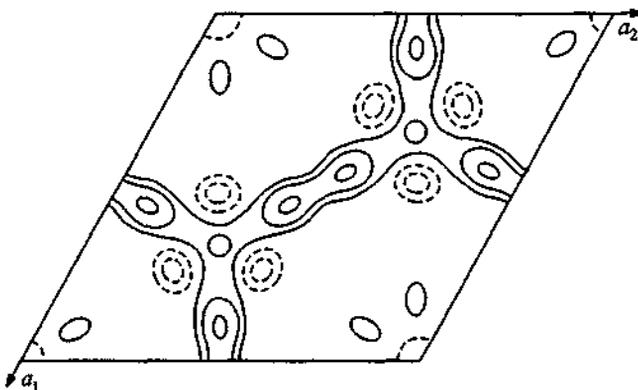


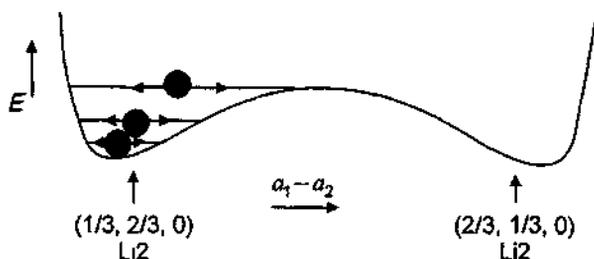
Рис IV 3 5 4 Разность электронной плотности слоя Li_3N при $z = 0$

Сплошные и штриховые линии обозначают плотности положительного и отрицательного зарядов соответственно. Температура 678 К (по данным [15])

За счет чего возникают вакансии в $\text{Li}2$ -подрешетке? Такое большое число вакансий не может быть образовано за счет механизма Шоттки (термическая активация). Исключается также случай сильной нестехиометрии Li_3N по металлу, так как в этом случае возникли бы электронные носители (электроны или дырки) и была бы зафиксирована значительная электронная проводимость. Таким

Рис IV 3 5 5 Схематический вид потенциального рельефа в слое Li_2N

Слева показано возбужденное состояние иона Li_2 . При большой амплитуде колебаний ион может перейти в правое положение [19]



образом, остается лишь одна причина — наличие гетеровалентных примесей. Действительно, как было показано [20], на оптических спектрах поглощения четко видны пики, отвечающие за колебания N—H-связей. Таким образом, кристаллы Li_3N содержат водород, и сложный анион $(\text{NH})^{2-}$ (его поведение подобно иону “псевдокислорода”) находится на месте N^{3-} -иона, обеспечивая тем самым наличие вакансий в структуре Li_2N -слоев. Прямые доказательства влияния водорода на проводящие свойства нитрида лития были даны в работах [20–25]. Поэтому в ряде исследований при росте кристаллов по методу Чохральского специальное внимание уделялось введению примесей: в [20, 21] водород добавлялся в ростовую атмосферу N_2 — до 25 ат.%. В [23] для возможности точного, дозированного допирования было предложено перед расплавлением металлического лития в шихту вводить LiNH_2 . Такой метод позволяет значительно увеличить концентрацию H_2 в кристалле — до 0,5 ат.%, а также получать кристаллы, легированные ионами Mg, Cu, Al с концентрацией примеси до 1 ат.%. [24]. Однако допирование Li_3N металлами приводит в отличие от внедрения H_2 к уменьшению проводимости.

Введение большой концентрации водорода (до 10^{21} см^{-3}) на несколько порядков увеличивает проводимость (см. рис. IV.3.5.3 и таблицу) с одновременным уменьшением энергии активации. Проводимость чистого (т.е. “свободного от водорода”) нитрида лития составляет, по оценкам разных авторов [20, 22], 10^{-6} — $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре.

Механизмы диффузии Li^+ в Li_3N были изучены с помощью ЯМР [26–33]. Эти исследования подтвердили наличие двух диффузионных процессов: диффузии между слоями Li_2N (параллельно оси c) и диффузии в слоях Li_2N , в которой участвуют только ионы Li_2 . Первый процесс включает обмен ионами в позициях Li_1 и Li_2 через промежуточные междоузельные позиции (в которых ионы проводят пренебрежимо малое время по сравнению со временем жизни в Li_1 и Li_2 положениях). С учетом того, что позиций Li_2 в два раза больше, чем позиций Li_1 , можно рассчитать времена спин-решеточной релаксации. На рис. IV.3.5.6 пока-

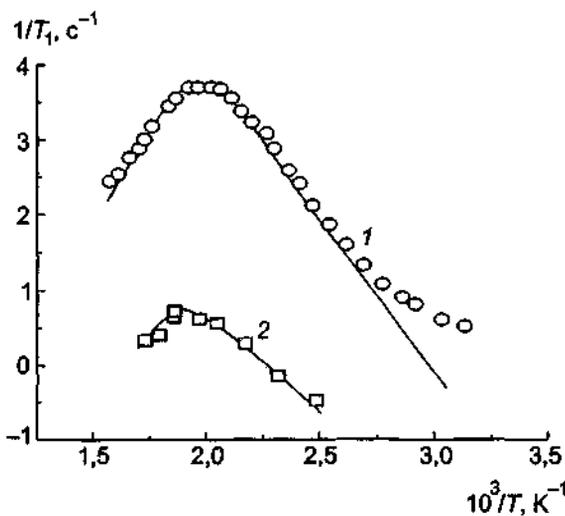


Рис IV 3 5 6 Температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации ${}^7\text{Li}$ на частоте 8 МГц ($\Theta = 90^\circ$) (1) и ${}^6\text{Li}$ на частоте 13,2 МГц ($\Theta = 90^\circ$) (2). Теоретические кривые показаны сплошными линиями (по данным [30])

заны температурные зависимости времен T_1 , измеренные на изотопах ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$ [30]. Энергия активации процесса диффузии составляет $0,68 \pm 0,08$ эВ (сравнима с энергией активации проводимости $0,49$ и $0,67$ эВ при измерениях параллельно оси c , см. таблицу).

Транспортные характеристики Li_3N и материалов на его основе

Состав, вид образца	Электропроводность σ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, диффузия, D , cm^2/c	Литература
1	2	3
Li_3N		
Монокристалл, $\perp c$	$\sigma T = 2,67 \cdot 10^4 \exp(-0,29/kT)$	[11]
Монокристалл, $\parallel c$	$\sigma T = 5,08 \cdot 10^3 \exp(-0,49/kT)$	[11]
Поликристалл	$\sigma T = 3,13 \cdot 10^3 \exp(-0,25/kT)$	[10]
Поликристалл	$\sigma T = 1,4 \cdot 10^4 \exp(-0,3/kT)$	[14]
Монокристалл, допированный $n(\text{H}^+)$		
$7,2 \cdot 10^{19}$	$\left. \begin{array}{l} \sigma = 7 \cdot 10^3 \exp(-0,67/kT) \\ \sigma = 10^3 \exp(-0,56/kT) \end{array} \right\} E \parallel c$	[20]
$1,1 \cdot 10^{21}$		
$7,2 \cdot 10^{19}$	$\left. \begin{array}{l} \sigma = 2 \cdot 10^3 \exp(-0,56/kT) \\ \sigma = 70 \exp(-0,28/kT) \end{array} \right\} E \perp c$	[20]
$1,1 \cdot 10^{21}$		
$\parallel c$ $\perp c$	$D = 8,1 \cdot 10^{-2} \exp(-0,68/kT)$ $D = 3 \cdot 10^{-3} \exp(-0,41/kT)$	[32]
$\text{Li}_3\text{N}-\text{LiCl}$		
$\text{Li}_{1,8}\text{N}_{0,4}\text{Cl}_{0,6}$	$\sigma T = 7,456 \cdot 10^4 \exp(-0,49/kT)$ (25–400°C)	[54]
$\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$		
$\text{Li}_3\text{N}-2\text{LiI}-0,77\text{LiOH}$	$\sigma T = 6,08 \cdot 10^3 \exp(-0,26/kT)$	
$\text{Li}_3\text{N}-\text{AlN}$		
Li_3AlN_2	$\sigma T = 1,87 \cdot 10^4 \exp(-0,54/kT)$ (25–400°C)	[65]
$\text{Li}_3\text{N}-\text{BN}$		
Li_3BN_2	$\sigma T = 2,06 \cdot 10^6 \exp(-0,81/kT)$	[68]
$\text{Li}_3\text{N}-\text{P}_3\text{N}_5$		
Li_7PN_4	$\sigma T = 9,1 \cdot 10^3 \exp(-0,49/kT)$	[70]
LiPN_2	$\sigma T = 1,48 \cdot 10^4 \exp(-0,61/kT)$	[70]

Коэффициент самодиффузии ${}^7\text{Li}$ -ионов был измерен [32] импульсным градиентным методом ЯМР: результаты показаны на рис. IV.3.5.7 совместно с данными, полученными из измерений проводимости (при этом предполагалось, что проводимость обусловлена существованием вакансий из-за наличия примесей).

Для диффузии лития вдоль слоев было установлено [32], что энергия активации ($0,41$ эВ) несколько меньше энергии активации проводимости ($0,56$ эВ) для слаболегированных водородом образцов, но больше, чем энергия активации, определенная из анализа уширения линий ЯМР ($0,25$ эВ) [28].

Долгое время в литературе дискутировался вопрос о характере химических связей в нитриде лития: несут ли они ковалентный или чисто ионный характер? Сейчас можно считать доказанным ионную природу связей. Это следует из прецизионных рентгеноструктурных исследований [34] (нейтральный атом N^0 и N^{3-} -ион имеют достаточно разные структурные факторы рассеяния), анализа спектров комптоновского рассеяния [35–37] и ЯМР [26, 39]. Фононные спектры (полученные из обработки ИК- и рамановских спектров или с помощью трехкристального нейтронного дифрактометра)

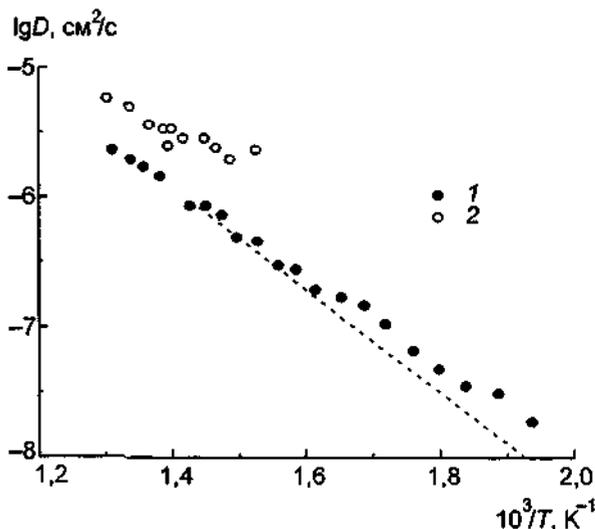


Рис. IV.3.5.7. Коэффициент диффузии D^* ионов ${}^7\text{Li}$ вдоль (1) и перпендикулярно (2) оси c .

Штриховой кривой показана температурная зависимость D_∞ , рассчитанная из измерений проводимости (по данным [32] и [20]).

также дают информацию о характере связей атомов в кристалле: на рис. IV.3.5.8 показана схематично модель кристалла Li_3N , на которой “пружинки” описывают силовые (короткодействующие) взаимодействия между частицами. Хорошее согласие между экспериментом и расчетом было получено в рамках модели чисто ионного кристалла Li_3N [38–41]. В пользу этой же модели свидетельствует и возможность описания температурного хода теплоемкости Li_3N [41]. Исследование электронной структуры кристаллов Li_3N дает [42–44] прямую информацию об ионном характере химических связей: электронная плотность имеет сферический вид вокруг каждого атома азота. Таким образом, ион азота имеет заряд, равный 2,8, и радиус около 1,4 Å.

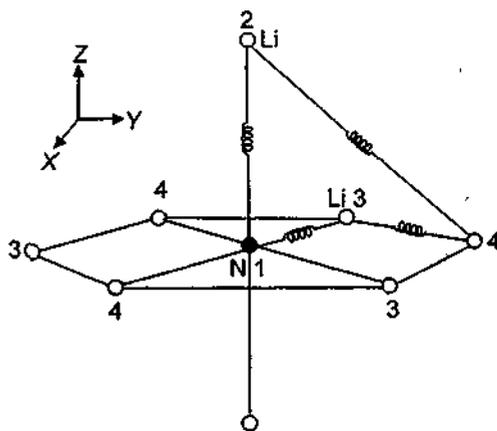


Рис. IV.3.5.8. Схематическая модель кристалла Li_3N .

Силовые связи между ионами условно показаны пружинками [38]

В рамках модели ионного кристалла были рассчитаны параметры образования дефектов по Френкелю и Шоттки в Li_3N и энергии активации миграции ионов [45–47], которые согласуются с экспериментально найденными.

Механизм ионного транспорта был определен с помощью компьютерного эксперимента методом молекулярной динамики [48–51]. На рис. IV.3.5.9 схематически показана траектория движения иона Li^+ в (a_1a_2) плоскости; видно, что транспорт требует одновременного участия одного иона Li1 и пяти ионов Li2 . Это свидетельствует о кооперативном характере ионного транспорта [49, 51, 52].

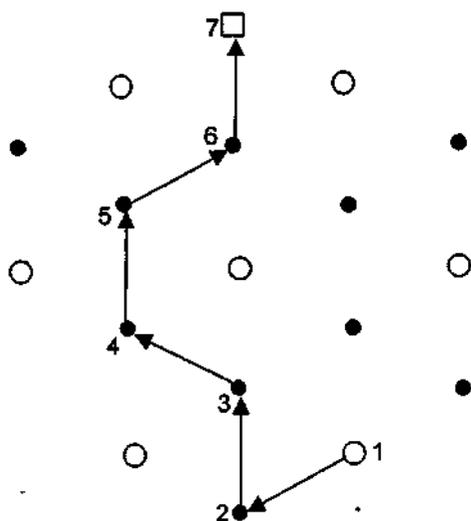


Рис. IV.3.5.9. Схематическое представление кооперативного движения иона лития в Li_3N , полученное на основе МД-расчетов [50].

В процессе диффузии одновременно участвуют 6 ионов лития. \circ —N-ион (и позиция Li-иона), \bullet —Li²⁺-ион, \square —литиевая вакансия.

Материалы на основе нитрида лития

Одним из недостатков нитрида лития является низкий потенциал разложения материала, который определяется из термодинамических данных энергии образования соединения и составляет 0,44 В при комнатной температуре. Это обстоятельство затрудняет использование Li_3N в электрохимических устройствах и заставляет искать новые материалы на основе нитрида лития. Вепнером с сотр. [53–57] были изучены соединения в квазибинарных системах Li_3N —LiX, где X = Cl, Br, I. Наибольший интерес представляет система с LiCl, так как известно, что LiCl является очень стабильным материалом. Поэтому было естественно изучить твердые растворы и соединения в системе Li_3N —LiCl, в которой существует $\text{Li}_{1,8}\text{N}_{0,4}\text{Cl}_{0,6}$, имеющий кристаллическую структуру типа антифлюорита [58]. По аналогии с известными ионными проводниками на основе CaF_2 и ZrO_2 (со структурой флюорита) можно предполагать, что катионная подрешетка разупорядочена (имеется дефицит Li^+), и можно ожидать высокой ионной проводимости.

Действительно, $\text{Li}_{1,8}\text{N}_{0,4}\text{Cl}_{0,6}$ имеет достаточно высокую ионную проводимость, около $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при 300°C и высокий потенциал разложения — более 2,5 В при 100°C [53, 54]. Твердые растворы с антифлюоритовой структурой существуют в диапазоне составов от $2\text{Li}_3\text{N} \cdot 3\text{LiCl}$ до $9\text{Li}_3\text{N} \cdot 11\text{LiCl}$ [59]. Китахама с соавторами [59] сообщили о новом высокопроводящем составе $\text{Li}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2$ с некубической структурой. Твердые растворы $\text{Li}_{9-x}\text{M}_x\text{N}_2\text{Cl}_2$ (M = Na, K, Rb, Cs) имеют проводимость около $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 350°C, низкую электронную составляющую и высокий потенциал разложения (более 2,5 В) при комнатной температуре [60]. ТЭЛ более сложного состава $\text{Li}_{2+x-y-z}[(\text{NH})_{1-x-y-z}\text{N}_x\text{Cl}_y\text{H}_z]$ были исследованы в [61].

Для образцов системы Li_3N —LiI ионная проводимость значительно ниже, чем исходного нитрида лития [53, 62]. Поэтому в дальнейшем была изучена [63] квазитройная система Li_3N —LiI—LiOH; для состава Li_3N —2LiI—0,77LiOH проводимость составляла $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а потенциал разложения — 1,6 В при 25°C. Роль ионов OH^- была установлена [64] сравнением спектров ^1H и ^7Li ЯМР: оказалось, что группы OH замещают анионы N^{3-} в ближайшем окружении катионов лития, увеличивая тем самым концентрацию литиевых вакансий.

Фазы в тройных системах Li—M—N (или в квазибинарных системах с общим анионом азота) имеют общую химическую формулу $\text{Li}_{2-3}\text{M}^{\text{II}}\text{N}_{2-1}$, где M^{II} — элемент 2-й и 3-й групп, или переходный металл [65]. Соединения кристаллизуются в структуре антифлюорита. В квазибинарной системе

Li_3N — AlN существует высокопроводящее соединение (см таблицу) Li_3AlN_2 [66–68] ($\sigma \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C) с потенциалом разложения 0,85 В при 104°C . При исследовании системы Li_3N — Si_3N_4 был изучен [67, 69] состав Li_2SiN_3 , имеющий проводимость $\sigma \sim 8 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C . В системе Li_3N — BN ТЭЛ Li_3BN_2 может быть получен в α - или β -фазе в зависимости от термообработки [70]. Монокристаллы α - Li_3BN_2 были синтезированы [67] из смеси ($\text{Li}_3\text{N} + \text{BN}$), взятой в соотношении 1 1–1,2 1. Смесь нагревалась до 1300 К и затем медленно охлаждалась до 1000 К со скоростью 2 град/мин, что приводило к образованию монокристаллов размером $0,15 \times 0,1 \times 0,1$ мм. Проводимость α -фазы составляет $3 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 400 К. Однофазные фосфоронитриды, Li_7PN_4 и LiPN_2 , были изучены [71] в системе Li_3N — P_3N_5 . При 400 К ионная проводимость составляет $1,7 \cdot 10^{-5}$ и $6,9 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для Li_7PN_4 и LiPN_2 соответственно. Электропроводность ТЭЛ Li_7VN_4 из системы Li_3N — VN , Li_7NbN_4 из системы Li_3N — NbN , Li_2ZrN_2 из системы Li_3N — ZrN , $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ из системы Li_3N — CrN были изучены Обросовым с соавторами [72–75]. Все образцы имеют $\sigma \sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 500 К.

Твердые растворы $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$), обладающие смешанной ионно-электронной проводимостью, были рассмотрены [76–79] как возможные электродные материалы для литиевых источников тока.

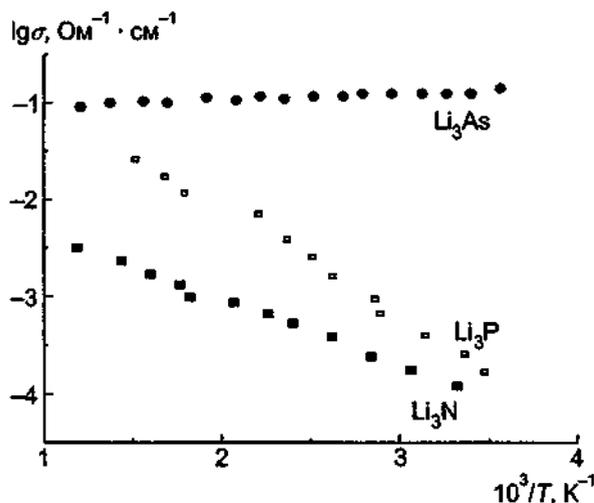


Рис IV 3 5 10 Температурные зависимости проводимости Li_3N , Li_3P и Li_3As [81]

К нитриду лития, описанному выше, примыкают литиевые соединения — фосфид лития, Li_3P , и арсенат лития, Li_3As , имеющие слоистую структуру, аналогичную гексагональной структуре Li_3N : пр. гр. $\text{P6}/\text{mmn}$, $a = 4,394 \text{ \AA}$, $c = 7,581 \text{ \AA}$ для Li_3P и $a = 4,396 \text{ \AA}$, $c = 7,845 \text{ \AA}$ для Li_3As [80, 81]. Как видно из рис. IV.3.5.10, Li_3As имеет наивысшую проводимость, но электропроводность обусловлена переносом электронных носителей. Хотя фосфид лития имеет более поляризуемый анион, чем Li_3N , тем не менее кристалл остается ионным, т.е. поляризуемости недостаточно, чтобы произошел переход от ионной к электронной проводимости. Ионные проводники были найдены и в системе Li_3P — LiCl [82].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Rabenau A // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N 4 P 277
- 2 Бальшаков К А, Федоров П И, Стетина Л А // Изв вузов Цветная металлургия 1959 № 4 С 52
- 3 Schonherr E, Kuhler A, Pfommer G // Inorganic synthesis / Ed S L Holt, Jr New York, 1983 P 48
- 4 Schonherr E, Muller G, Winckler E // J Cryst Growth 1978 Vol 43, N 4 P 469
- 5 Down M G, Pulham R J // J Cryst Growth 1979 Vol 47 P 133
- 6 Brendecke H, Bludau W // J Appl Phys 1979 Vol 50, N 7 P 4743
- 7 Лютая М Д, Бармицкая Т С // Изв АН СССР Неорг материалы 1970 Т 6, № 10 С 1753
- 8 Rabenau A, Schulz H // J Less-Common Metals 1976 Vol 50, N 1 P 155
- 9 Boukamp B A, Huggins R A // Phys Lett 1976 Vol A58, N 4 P 231

- 10 Boukamp B A, Huggins R A // *Mat Res Bull* 1978 Vol 13, N 1 P 23
- 11 Alpen U V, Rabenau A, Talat G H // *J Appl Phys Lett* 1977 Vol 30, N 12/15 P 621
- 12 Alpen U V, Bell M F, Gladden T G // *Electrochim Acta* 1979 Vol 24 P 741
- 13 Alpen U V, Bell M F // *J Electroanal Chem* 1979 Vol 99, N 1 P 85
- 14 Rea J R, Foster D L // *Mat Res Bull* 1979 Vol 14 P 841
- 15 Schulz H, Thiemann K H // *Acta Cryst* 1979 Vol A35, N 2 P 309
- 16 Schulz H, Zucker U // *Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 495*
- 17 Sommer R, Schulz H, Kress W // *Acta Cryst* 1981 Vol 37 P 219
- 18 Zucker U H, Schulz H // *Acta Cryst* 1982 Vol A38, N 5 P 563
- 19 Zucker U H, Schulz H // *Acta Cryst* 1982 Vol A38, N 5 P 568
- 20 Wahl J // *Solid State Commun* 1979 Vol 29, N 6 P 485
- 21 Hooper A, Lapp T, Skaarup S // *Mat Res Bull* 1979 Vol 14, N 12 P 1617
- 22 Bell M F, Breitschwerdt A, Alpen U V // *Mat Res Bull* 1981 Vol 16 P 267
- 23 Skaarup S // *J Cryst Growth* 1982 Vol 58, N 3 P 644
- 24 Lapp T, Skaarup S, Hooper A // *Solid State Ionics* 1983 Vol 11, N 1 P 97
- 25 MacDonald J R, Hooper A, Lehnen A P // *Solid State Ionics* 1982 Vol 6, N 1 P 65
- 26 Differt K, Messer R // *J Phys C* 1980 Vol 13 P 717
- 27 Messer R, Birlh H, Differt K // *J Physique* 1980 Coll C6 T 41, N 7 P C6-28
- 28 Messer R, Birlh H, Differt K // *J Phys C, Solid State Phys* 1981 Vol 14, N 20 P 2731
- 29 Brinkmann D, Mah M, Roos J, Messer R // *Solid State Ionics* 1981 Vol 5 P 409
- 30 Brinkmann D, Mah M, Roos J e a // *Phys Rev B* 1982 Vol 26, N 9 P 4810
- 31 Nishida K, Asai T, Kawai S // *Solid State Commun* 1983 Vol 48, N 8 P 701
- 32 Bechtold-Schweickert E, Mah M, Roos J, Brinkmann D // *Phys Rev B* 1984 Vol 30, N 5 P 2891
- 33 Bader B, Henjans P, Stockmann H-J e a // *J Phys Cond Matter* 1992 Vol 4, N 20 P 4779
- 34 Schulz H, Schwarz K // *Acta Cryst* 1978 Vol A34, N 6 P 999
- 35 Pattison P, Schneider J K // *Acta Cryst A* 1980 Vol 36 P 390
- 36 Pattison P, Hausen N K, Schneider J K // *Acta Cryst* 1984 Vol B40, N 1 P 38
- 37 Causa M, Dovesti R, Pisani C, Roetti C // *Phys Rev B* 1985 Vol 32, N 2 P 1196
- 38 Chandrasekhar H R, Bhattacharya G, Migoni R, Bilz H // *Solid State Commun* 1977 Vol 22, N 11 P 681
- 39 Chandrasekhar H R, Bhattacharya G, Migoni R, Bilz H // *Phys Rev B* 1978 Vol 17, N 2 P 884
- 40 Holland U, Wahl J, Kong W // *Z Physik B* 1979 Bd 32, N 4 S 375
- 41 Kress W, Grimm H, Press W // *Phys Rev B* 1980 Vol 22 P 4620
- 42 Kerker G // *Phys Rev B* 1981 Vol 23, N 12 P 6312
- 43 Kewis J, Schwarzenbach D // *Acta Cryst* 1981 Vol A37, N 4 P 507
- 44 Blaha P, Schwarz K, Herrig P // *Phys Rev Lett* 1985 Vol 54, N 11 P 1192
- 45 Walker J R, Catlow C R A // *Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 491*
- 46 Walker J R, Catlow C R A // *J Physique* 1980 Coll C6 T 41, N 7 P C6-32
- 47 Walker J R, Catlow C R A // *Phil Mag A* 1981 Vol 43, N 2 P 265
- 48 Wolf M L, Walker J R, Catlow C R A // *J Phys C Solid State Phys* 1984 Vol 17, N 36 P 6623
- 49 Wolf M L, Catlow C R A // *Ibid* P 6635
- 50 Wolf M L // *J Phys C Solid State Phys* 1984 Vol 17, N 10 P L285
- 51 Sarnthem J, Schwarz K, Blochl P E // *Phys Rev B* 1996 Vol 53, N 14 P 9084
- 52 Richards P M // *J Solid State Chem* 1980 Vol 33, N 1 P 127
- 53 Hartwig P, Weppner W, Wichelhaus W // *Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 487*
- 54 Hartwig P, Weppner W, Wichelhaus W // *Mat Res Bull* 1979 Vol 14 P 493
- 55 Hartwig P, Weppner W, Wichelhaus W, Rabenau A // *Solid State Commun* 1979 Vol 30, N 10 P 601
- 56 Hartwig P, Rabenau A, Weppner W // *J Less-Common Metals* 1981 Vol 80, N 1 P 81
- 57 Weppner W, Hartwig P, Rabenau A // *J Power Sources* 1981 Vol 6 P 251
- 58 Sattlegger H, Hahn H // *Z Inorg Allg Chem* 1970 Bd 379 S 293
- 59 Kitahama K, Furukawa Y, Kawai S, Nakamura O // *Solid State Ionics* 1981 Vol 3/4, pt II P 335
- 60 Jio Y, Yang J // *Solid State Ionics* 1997 Vol 96, N 1/2 P 113
- 61 Kitahama K, Kawai S // *Solid State Ionics* 1982 Vol 7, N 4 P 317
- 62 Obayashi H, Gotoh A, Nagai R // *Mat Res Bull* 1981 Vol 16, N 5 P 581
- 63 Obayashi H, Nagai R, Gotoh A e a // *Ibid* P 587
- 64 Asai T, Kawai S, Nagai K, Mochizuki S // *J Phys Chem Solids* 1984 Vol 45, N 2 P 173
- 65 Juza R, Langer K, von Benda K // *Angew Chem* 1968 Vol 80 P 373
- 66 Yamane H, Kikkawa S, Kozumi M // *Solid State Ionics* 1985 Vol 15, N 1 P 51

- 67 *Yatane H, Kikkawa S, Koizumi M // J Mat Sci* 1995 Vol 30, N21 P 3381
 68 *Ахметзянов Т М, Обросов В П, Баталов Н Н* и др // *Электрохимия* 1992 Т 28, № 12 С 1882
 69 *Yatane H, Kikkawa S, Koizumi M // Solid State Ionics* 1987 Vol 25, N3 P 183
 70 *Yatane H, Kikkawa S, Koizumi M // J Solid State Chem* 1987 Vol 71, N1 P 1
 71 *Schnick W, Luecke J // Solid State Ionics* 1990 Vol 38, N3/4 P 271
 72 *Вишняков Д П, Обросов В П, Тамм В Х* и др // *Электрохимия* 1996 Т 32, № 4 С 527
 73 *Вишняков Д П, Тамм В Х, Обросов В П, Мартемьянов А Н* // *Электрохимия* 1996 Т 32, № 11 С 1334
 74 *Волкова О В, Обросов В П, Баталов Н Н, Мартемьянова З С* // *Электрохимия* 1993 Т 29, № 11 С 1372
 75 *Ахметзянов Т М, Обросов В П, Баталов Н Н* и др // Там же С 1360
 76 *Asai T, Nishida K, Kawai S // Mat Res Bull* 1984 Vol 19, N10 P 1377
 77 *Мартемьянов Н А, Тамм В Х, Обросов В П, Мартемьянова З С* // *Неорг материалы* 1995 Т 31, № 1 С 72
 78 *Nishijima M, Kagohashi T, Imatshi M* е а. // *Solid State Ionics* 1996 Vol 83, N 1/2 P 107
 79 *Shodai T, Okada S, Tobishima S-I, Yamaki J-I* // *Solid State Ionics* 1996 Vol 86/88, pt II P 785
 80 *Nazri G A // Solid State Ionics* 1989 Vol 34, N 1 P 97
 81 *Nazri G A, Julien C, Mavi H S* // *Solid State Ionics* 1994 Vol 70/71, pt I P 137
 82 *Nazri G A, Conell R.A, Julien C // Solid State Ionics* 1996 Vol 86/88, pt I P 99

3.6. Сложные литиевые фосфаты с трехмерным смешанным каркасом

3.6.1. Твердые электролиты $Li_3M_2(PO_4)_3$ ($M = Sc, Cr, Fe, In$) СИП среди двойных литиевых фосфатов с общей химической формулой $Li_3M_2^{3+}(PO_4)_3$ ($M^{3+} = Sc, Cr, Fe, In$) были обнаружены в 1983 г. независимо двумя группами исследователей из России [1] и Франции [2,3] (Здесь и далее мы будем использовать сокращенную запись LSP, LFP, LCP и LIP для $Li_3Sc_2(PO_4)_3$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, $Li_3Cr_2(PO_4)_3$ и $Li_3In_2(PO_4)_3$ соответственно) Проводимость этих материалов обусловлена переносом ионов лития (электронная составляющая проводимости менее $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 25°C) и достигает $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300°C (рис IV.3.6.1) (см. также [4–9])

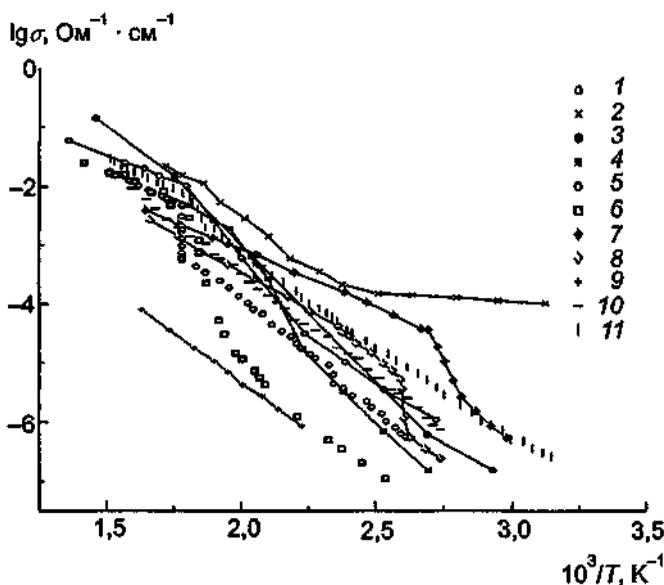
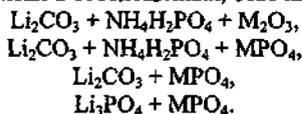


Рис IV.3.6.1 Проводимость керамических образцов ТЭЛ $Li_3M_2(PO_4)_3$
 $M = Fe$ 1 — [27], 2 — измерения на частоте 500 МГц [27], 3 — [3],
 $M = Sc$ 4 — [6], 5 — [7], 8 — [37],
 $M = In$ 7 — НТ — LIP, 8 — LT — LIP,
 9 — LT — LIP [25], $M = Cr$ 10 — I — LCP, 11 — II — LCP [2]

Получение образцов

Для получения поли- и монокристаллов литиевых фосфатов использовали различные методы: твердофазный синтез, гидротермальный синтез, кристаллизацию из раствора в расплаве, кристаллизацию из расплава [4–6].

Твердофазный синтез Исходную шихту для твердофазного синтеза готовили гомогенизацией механической смеси карбонатов, фосфатов и окислов соответствующих элементов. Были использованы различные варианты составов (взяты в соотношениях, отвечающих стехиометрии $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$)



Шихту гомогенизировали в шаровой мельнице в жидкой среде (ацетон, изопропиловый или этиловый спирт) в течение 3–5 ч. Температурный режим протекания твердофазной реакции выбирали в соответствии с данными ДТА исходной смеси.

Керамику получали ступенчатым спеканием шихты. Температура первого обжига (400–600°C) отвечала температуре удаления газообразных продуктов разложения исходной шихты (CO_2 , NH_3). Выдержка при этой температуре составляла 2–4 ч, после повторного перемешивания образцы помещали в муфельные печи, в которых доводили температуру до 900–1200°C в зависимости от состава образца. Полноту протекания реакции контролировали рентгенографически и термографически.

После термической обработки получены однофазные образцы, отвечающие составу $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$. Для исследования электрофизических и электрохимических характеристик необходимо было иметь керамику с высокой степенью плотности. Для выяснения влияния режима термообработки и выбора оптимальных условий для приготовления керамики высокого качества была изучена микроструктура образцов, созданных при разных режимах термообработки. Оказалось, что увеличение длительности отжига при постоянной температуре приводит к частичной коалесценции зерен. Такой же эффект дает и повышение температуры термообработки. Оптимальные по микроструктуре образцы (с крупными монокристалльными областями, малым числом межзеренных границ) получены при температуре отжига при 1200°C при длительном процессе (5–10 ч). При $T=900^\circ\text{C}$ средний размер зерна в литий-скандиевом фосфате составляет 3 мкм, при $T=1200^\circ\text{C}$ — соответственно 30 мкм. Образцы, содержащие скандий, характеризуются значительной рекристаллизационной способностью, что позволило при длительном обжиге синтезировать монокристаллы размером 0,3 мм, пригодные для рентгеноструктурного эксперимента

Следует отметить, что при синтезе $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ возможно частичное восстановление Fe^{3+} , для проверки валентности ионов железа в синтезированном соединении была использована методика мессбуауэровской спектроскопии. Мессбуауэровский спектр $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ состоит из симметричного дублета. Изомерный сдвиг δ и квадрупольное расщепление Δ (относительно $\alpha\text{-Fe}$) составляют при комнатной температуре 0,4095 и 0,315 мм/с соответственно. Такие значения δ и Δ характерны для трехвалентных ионов железа в высокоспиновом состоянии. На основе этих результатов можно говорить, что с точностью до 0,1 мол % ионы Fe^{2+} в образце отсутствуют.

При повышении температуры соединения $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ претерпевают обратимые фазовые переходы, схема которых приведена на рис. IV.3 6.2. Следует отметить, что в зависимости от режима термообработки, наличия микропримесей (разные исходные реактивы) температуры фазовых переходов могут не только смещаться в пределах нескольких градусов, но иногда вообще не проявляться на кривых ДТА (более подробное обсуждение этого аспекта дано ниже)

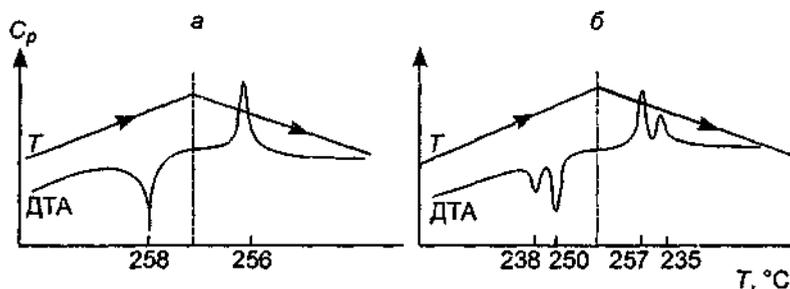


Рис. IV.3 6.2 Кривые ДТА $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (б)
Показаны термические эффекты при нагревании и охлаждении

Гидротермальный синтез. Опыты по исследованию гидротермальной кристаллизации в многокомпонентных фосфатных системах с целью получения монокристаллов $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ проводили в следующих системах: $\text{LiH}_2\text{PO}_4\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{LiH}_2\text{PO}_4\text{—Sc}_2\text{O}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\text{—NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3\text{—NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\text{—LiH}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3\text{—LiH}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{LiH}_2\text{PO}_4\text{—FePO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$.

Эксперименты проводились по ампульной методике в условиях температурного градиента. Температура эксперимента составляла 300–450°C, температурный градиент 1,5–2 град./см, давление $(5\text{--}15)\cdot 10^7$ Па. В экспериментах изменяли концентрации растворителя и соотношения исходных твердых компонентов. Твердофазные продукты гидротермальной реакции промывали в проточной воде и анализировали методами порошковой рентгенографии и термического анализа.

В первых двух приведенных системах образования $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ в исследованном диапазоне изменения переменных параметров синтеза не наблюдалось. Стабильные продукты гидротермальной кристаллизации — ортофосфаты железа, скандия, ScPO_4 , FePO_4 , фосфат лития Li_3PO_4 , LiFePO_4OH , оксиды и гидроксиды железа и скандия. Это обстоятельство послужило причиной изменения схемы эксперимента и замены исходных оксидов и солей на смешанный Li,M-фосфат, полученный предварительно твердофазным синтезом. Таким образом, если в первом случае образование твердофазных продуктов шло за счет обменных реакций и синтеза, то во втором случае (четыре последние системы) была предпринята попытка выращивания монокристаллов $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ за счет прямой кристаллизации. В этом случае действительно удалось получить отдельные монокристаллы $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, но в качестве метастабильной фазы, которая при увеличении длительности эксперимента переходила в стабильные ортофосфаты лития и трехвалентных элементов. По структурным характеристикам гидротермальные образцы $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ были аналогичны образцам, созданным твердофазным синтезом. Таким образом, проведенные исследования показали, что в данном случае для выращивания крупных кристаллов $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ гидротермальный метод не оптимален.

Получение крупных монокристаллов

Кристаллизация из раствора в расплаве. Опыты по раствор-расплавной кристаллизации были проведены во фторидно-оксидных флюидах. В качестве растворителя использовали смесь $\text{LiF—V}_2\text{O}_5$, причем фторид лития здесь являлся и растворителем, и источником ионов лития для кристаллизующего соединения. Некоторые данные по фазообразованию в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—LiF—V}_2\text{O}_5$ приведены в табл. 1, откуда следует, что наряду с искомым соединением возможна кристаллизация Fe_2O_3 и LiFeP_2O_7 .

Таблица 1. Фазообразование в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—LiF—V}_2\text{O}_5$

	Компонент раствора			Кристаллическая фаза
	LiF	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	V_2O_5	
4,0		3,2	—	Fe_2O_3 ; $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
6,0		3,2	—	Fe_2O_3
6,0		3,2	3,0	Fe_2O_3 ; $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
5,6		4,9	3,9	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
3,7		5,6	1,8	LiFeP_2O_7

Примечание Fe_2O_3 составил один моль.

Подробное описание способов синтеза монокристаллов $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ можно найти в § 3 гл. II. Монокристаллы $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ были получены в виде удлинённых призм желто-коричневого цвета размером $2\times 2\times 10$ мм³. Прозрачные кристаллы (иногда с включениями маточного раствора) имели хорошую огранку, что позволяло по габитусу проводить ориентировку образцов.

Кристаллизация из расплава. Кристаллизация $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ из расплава осуществлялась с помощью методов Чохральского и Киропулоса на установке с высокочастотным нагревом.

Выращенные булы состояли из монокристаллических блоков, характеризующихся совершенной спайностью в двух направлениях. Отдельные блоки с размерами до $5 \times 10 \times 10$ мм³ имели отчетливую слоистую структуру. Поэтому можно говорить, что монокристаллы $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ по своему качеству уступали кристаллам $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Соединение $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, как и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, плавится конгруэнтно при 1060°C , но при длительной выдержке расплава на воздухе идет медленное разложение по следующей реакции:



Для предотвращения такого разложения необходимо избыточное давление чистого кислорода (более 120 атм.), что предъявляет серьезные требования к ростовой аппаратуре. Проведенные эксперименты по выращиванию кристаллов $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ из расплава в окислительной атмосфере показали [6], что достижимого в использованных установках давления кислорода ($3 \cdot 10^7$ Па) недостаточно для подавления указанной выше реакции разложения.

Следует указать еще на одно существенное затруднение, возникающее при выращивании монокристаллов Li,Sc- и Li,Fe- фосфатов: это фазовые переходы, происходящие при понижении температуры от температуры кристаллизации до комнатной. Такие переходы происходят с существенным изменением объема элементарной ячейки, что приводит к большим напряжениям и растрескиванию полученных кристаллов.

Атомное строение

Как и во многих других ТЭЛ, высокая ионная проводимость материалов семейства $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ связана с особым атомным строением: их каркас образован сопрягающимися по вершинам тетраэдрами $[\text{PO}_4]$ и октаэдрами $[\text{MO}_6]$. Каждый PO_4 -тетраэдр соединен с четырьмя MO_6 -октаэдрами, а каждый MO_6 -октаэдр — с шестью PO_4 -тетраэдрами, как показано на рис. IV.3.6.3 [1, 5]. Такой $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_\infty$ -каркас был назван [10, 11] смешанным, и, как

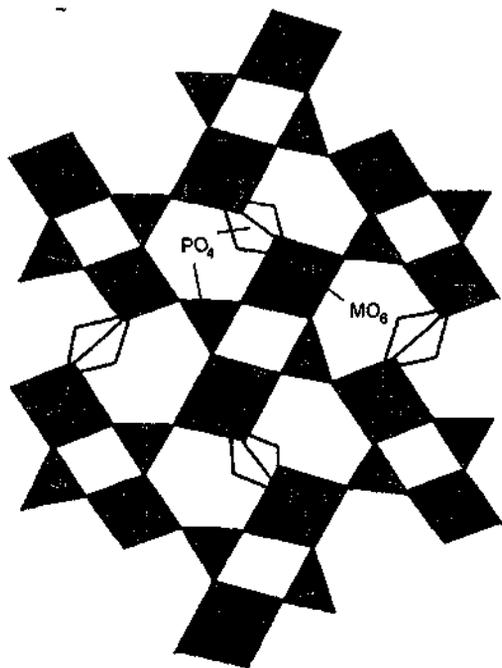


Рис. IV.3.6.3. Каркас кристаллической структуры $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$.

легко понять, он обладает зарядом -3 . В этом каркасе можно выделить связную сетку внутренних пустот, в которых могут располагаться ионы щелочных металлов, компенсируя отрицательный заряд каркаса.

Каркасы $[M_2P_2O_{12}]_{\infty}$ могут обладать различной симметрией [3] вследствие разной упаковки четырехъядерных комплексов $2MO_6-2PO_4$: "паркетная" упаковка, как показано на рис. IV.3.6.4,А, приводит к моноклинной симметрии каркаса, а "штабельная" (рис. IV.3.6.4,Б) — к ромбоэдрической.

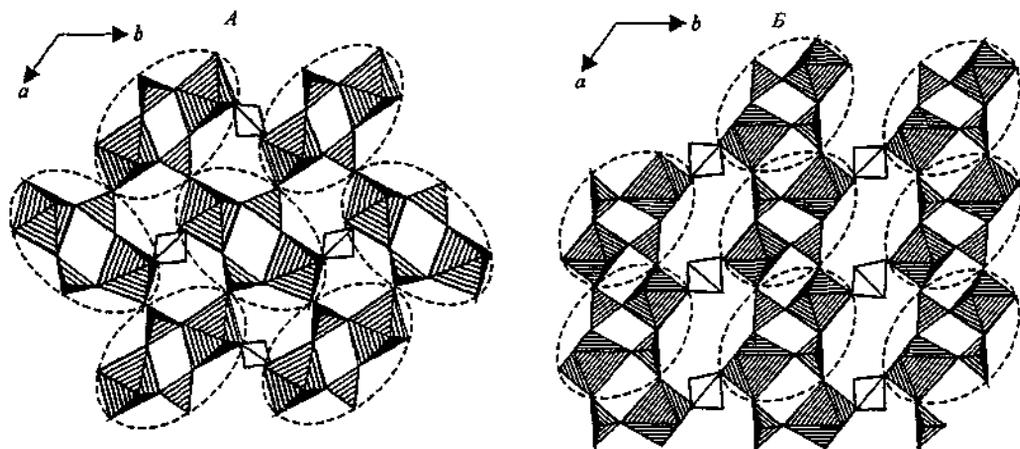


Рис IV 3 6 4 Слои, образованные четырехъядерными группами в структурах $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ (А) и $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ (Б)
Штриховые овалы выделяют контуры четырехъядерных групп

Таблица 2. Кристаллографические параметры соединений $Li_3M_2(PO_4)_3$

Соединение	Пр.гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \gamma, \text{град.}$	Литература
α -LSP	$P2_1/n$	8,848	12,270	8,801	$\gamma = 90,02$	[20]
β -LSP	$P2_1/n$	8,858	12,327	8,816	$\gamma = 90,00$	[17]
γ -LSP	$Pcan$	8,829	12,397	8,821		[20]
α -LFP	$P2_1/n$	8,562	12,005	8,612	$\gamma = 90,51$	[15]
β -LFP	$P2_1/n$	8,588	12,112	8,638	$\gamma = 90,19$	[17]
γ -LFP	$Pcan$	8,592	12,129	8,637	$\gamma = 90,00$	[12]
α -LCP	$P2_1/n$	8,453	8,547	14,520	$\beta = 125,15$	[3]
γ -LCP	$Pcan$	8,722	12,198	8,698		[21]
α -HT-LIP	$P2_1/n$	8,592	8,908	12,290	$\beta = 90,0$	[23]
α -HT-LIP	$P2_1/n$	8,544	8,863	12,231	$\beta = 90,19$	[26]
β -HT-LIP	$P2_1/n$	8,593	8,842	12,243	$\beta = 90,22$	[26]
α -LT-LIP	$R\bar{3}$	8,432		23,268		[18]
LT'-LIP	$R\bar{3}$	8,470		23,236		[25]

Особенности строения кристаллических решеток литиевых фосфатов были установлены в работах Максимова с соавторами [12–21]. В $Li_3M_2(PO_4)_3$ существуют несколько полиморфных модификаций (α -, β - и γ -фазы по мере возрастания температуры), в основе которых лежит трехмерный смешанный каркас. Во всех фазах каркас остается почти неизменным, а главное различие заключается в

расположении катионов лития, которые занимают кристаллографические позиции в пустотах остова. Как отмечалось в [15–17], сложность однозначного определения истинной пространственной группы в низкотемпературных α - и β -фазах связана с эффектом микродвойничкования, т.е. разбиением кристалла на отдельные ориентированные области с размерами порядка элементарной ячейки. Низкотемпературные модификации имеют, как правило, решетки с моноклинной симметрией (пр. гр. $P2_1/n$) (табл. 2), причем двойничкование удавалось установить по степени моноклинности разных образцов. Выравнивание соотношения объемов компонент двойника приводило к увеличению псевдоромбичности. В [16] было отмечено, что двойничкование чаще наблюдается для LSP, чем для LFP, и для некоторых монокристаллических образцов литий-скандиевого фосфата можно говорить о существовании полисинтетических двойников.

Промежуточная β -фаза имеет ту же пр. гр. $P2_1/n$, что и α -фаза, однако с иным распределением мобильных катионов лития. На рис. IV.3.6.5 [13] показано размещение лития в низко- и высокотемпе-

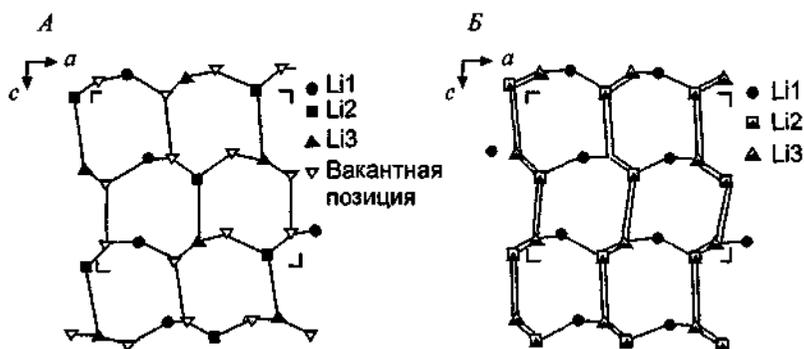


Рис. IV.3.6.5. Поясная проекция расположения атомов Li на плоскость (010) в элементарной кристаллической ячейке α -Li₃Fe₂(PO₄)₃ (A) и γ -Li₃Fe₂(PO₄)₃ (B)

ратурных модификациях. В моноклинной фазе 12 атомов лития в элементарной ячейке полностью занимают три набора (Li1, Li2 и Li3) 4-кратных кристаллографических позиций. Иными словами, в этом случае в ионном кристалле литиевая подрешетка упорядочена.

Высокотемпературная ромбическая γ -фаза характеризуется небольшим искажением каркаса α -фазы с изменением пространственной группы: $P2_1/n \rightarrow R3m$. В результате фазового перехода происходит [15] симметризация каркаса за счет небольшой (на 0,04–0,06 Å) подвижки атомов Fe и P и более заметного сдвига атомов кислорода (на 0,1–0,44 Å). Ионы лития, занимающие позиции Li1 и Li3, смещаются приблизительно на 1,3 Å, при этом происходит заполнение других пустот каркаса с изменением координационного числа от 5 до 4. В ромбической модификации существуют также три набора позиций, но уже 8-кратных, т.е. 12 катионов Li⁺ в элементарной ячейке распределены по 24 местам. Такая картина иллюстрируется рис. IV.3.6.6, где показаны картины ядерной плотности кристалла Li₃Sc₂(PO₄)₃ в α - и β -фазах.

Прецизионные нейтроноструктурные исследования [20] указывают, что ионы лития статистически заполняют свои кристаллографические позиции с вероятностями около 0,7, 0,5 и 0,3 для Li1, Li2 и Li3 соответственно. Таким образом, Li⁺ имеет возможность легко перемещаться по этим позициям внутри жесткого остова кристалла, тем самым обеспечивая высокую проводимость соединения.

Необходимо отметить, что в зависимости от условий синтеза (главным образом температуры отжига) литиевые фосфаты семейства Li₃M₂(PO₄)₃ при комнатной температуре могут находиться в метастабильной ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}c$) модификации, однако отжигом при 1000°C (M = Cr) и 570°C (M = Fe) образцы при последующем охлаждении перехо-

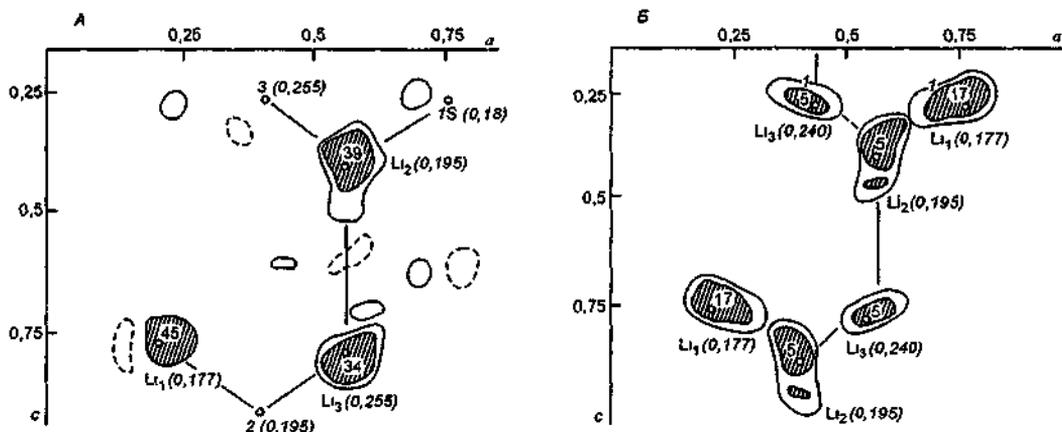


Рис. IV.3.6.6 Ядерная плотность $\Delta\rho(x, y, z)$ в плоскости xz в интервале y 0,17 — 0,23 (по [20])
 Вычтены все атомы, кроме атомов Li. Экстремумы обозначены цифрами. Числа в скобках — координата y
 А — 293 К, моноклинная фаза, Б — 573 К, ромбическая фаза

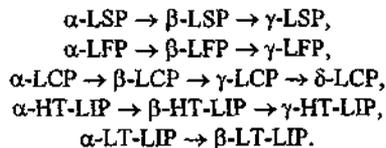
дят в стабильную моноклинную фазу [3]. Для литий-хромистого фосфата ромбическая модификация в ряде случаев сохраняется и при комнатной температуре [21, 23]. Литий-индиевый фосфат может быть получен в моноклинной ($T_{\text{синтеза}} > 1290$ К, обозначение HT-LIP) и ромбоэдрической ($T_{\text{синтеза}} < 1230$ К, обозначение LT-LIP) [19, 23–26] модификациях (табл. 2). Ромбоэдрическая модификация $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ отличается от γ -фаз скандиевого и железистого фосфатов “штабельным” типом упаковки комплексов $2\text{InO}_6-2\text{PO}_4$ (см. рис. IV.3.6.4, Б). Отметим, что объем элементарной ячейки α -LIP меньше объема α -LSP, хотя радиус катиона In^{3+} больше, чем радиус Sc^{3+} [14]. Обе модификации LIP имеют полностью заселенные литиевые позиции, причем часть ионов лития в α -LIP занимают иные по сравнению с LSP и LFP кристаллографические позиции.

В зависимости от распределения катионов лития LIP может иметь различные варианты ромбоэдрической модификации. При специальной температурной обработке [25] может быть получена LT'-модификация с пр. гр. $R\bar{3}$.

Фазовые переходы

Литиевые фосфаты $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, как уже отмечалось, претерпевают структурные фазовые переходы, которые находят свое отражение и при изучении различных физических свойств.

Основываясь на всей совокупности экспериментальных данных, можно предложить следующую картину фазовых переходов.



Температуры фазовых переходов, определяемые разными методами, часто существенно отличаются (см. ниже), поэтому остановимся лишь на тепловых характеристиках кристаллов, полученных методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Для кристаллов LFP данные ДСК [28] свидетельствуют о наличии только одного термического эффекта при 489 К с теплотой перехода $\Delta Q = 0,8$ кДж/моль (табл. 3, рис. IV.3.6.7). Для образцов LFP, полученных в разных опытах, а также

подвергнутых предварительной тепловой обработке (отжигу), температура перехода варьируется в пределах 468–490 К (теплота перехода от 0,7 до 1,3 кДж/моль). Кроме того, при температурном циклировании одного и того же образца наблюдается температурный гистерезис, величина которого достигает 10 град.

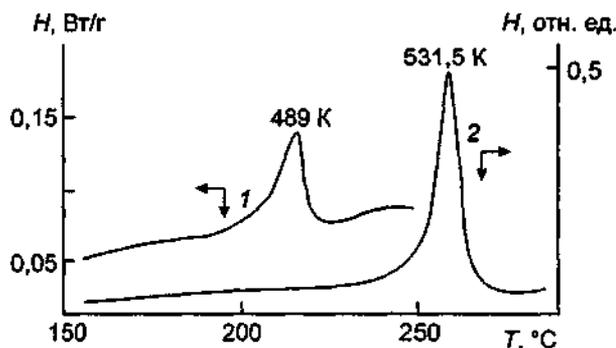


Рис. IV.3.6.7. ДСК-кривые для монокристаллов $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (1) и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (2)

Таблица 3. Характеристики фазовых переходов, полученные методом ДСК

Соединение	$T_{\alpha \rightarrow \beta}$, К	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$	ΔC_p	$T_{\beta \rightarrow \gamma}$, К	ΔC_p	Литература
		Дж/моль·К	Дж/моль·К		Дж/моль·К	
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	≈480			525–541	≈7,2	[27,28]
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	≈460–490	1,64				[27,28]
HT- $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$	382		7,53			[24]
LT- $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$	381		4,50	402		[23]
LT'- $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$	339		2,21	381		[24]

По данным ДТА и ДСК [27] (табл. 3 и рис. IV.3.6.7) температура перехода для образцов LSP из разных опытов кристаллизации варьируется в пределах 525–541 К, а теплота перехода в 3–4 раза выше, чем для LFP, и составляет 3–4,5 кДж/моль.

Особенности ионной проводимости

Характеристические параметры, описывающие температурные зависимости ионной проводимости керамических образцов литиевых фосфатов, приведены в табл. 4. Наличие больших монокристаллов позволило провести прецизионные исследования электрофизических свойств.

Температурные кривые проводимости монокристаллов LFP и LSP показаны на рис. IV.3.6.8. Отметим главные особенности поведения $\sigma(T)$: наличие анизотропии проводимости и существование излома (скачка) на кривых ($\ln \sigma T$, $1/T$), сопровождающееся изменением энергии активации. Кроме того, энергия активации имеет наименьшее значение при измерениях вдоль направления максимальной электропроводности (табл. 5).

Таблица 4. Температурные зависимости проводимости $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$

Фаза	σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$; E , эВ	Литература
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$		
α	$\sigma T = 2,49 \cdot 10^5 \exp(-0,75/kT)$	[25]
γ	$\sigma T = 8,77 \cdot 10^3 \exp(-0,37/kT)$	[25]
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$		
α	$\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,54/kT)$	[3]
	$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,76/kT)$	[26]
γ	$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,28/kT)$	[1]
	$\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,67/kT)$	[3]
	$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,55/kT)$	[26]
LT-$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$		
α	$\sigma T = 3,88 \cdot 10^6 \exp(-0,78/kT)$	[25]
γ	$\sigma T = 1,21 \cdot 10^5 \exp(-0,58/kT)$	[25]
HT-$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$		
α	$\sigma T = 1,54 \cdot 10^9 \exp(-0,87/kT)$	[25]
γ	$\sigma T = 1,69 \cdot 10^4 \exp(-0,46/kT)$	[25]
LT'-$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$		
α	$\sigma T = 1,88 \cdot 10^4 \exp(-0,69/kT)$	[25]
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$		
α	$\sigma = 1,6 \cdot 10^3 \exp(-0,49/kT)$	[3]
γ	$\sigma T = 1,03 \cdot 10^5 \exp(-0,50/kT)$	[3]

Таблица 5. Электрофизические характеристики монокристаллов $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$

Кристалл	Ориентация	σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$E_{\text{св}}$, эВ	Литература
$T = 600 \text{ K}$				
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\parallel a$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,38	[28]
	$\parallel b$	$2 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-3}$	0,54-0,58	
	$\parallel c$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,59	
	$\parallel [101]$	$6 \cdot 10^{-2}$	0,32	
	$\parallel [10\bar{1}]$	$8 \cdot 10^{-2}$	0,24	
$T = 600 \text{ K}$				
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\parallel c$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,38	[33]
	$\parallel b$	$9 \cdot 10^{-4}$	0,59	
	$\parallel a$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,62	
$T = 573 \text{ K}$				
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	$\parallel a$	$3,5 \cdot 10^{-2}$		[22]
	$\parallel c$	$2,1 \cdot 10^{-2}$		
	$\parallel b$	$7,8 \cdot 10^{-3}$		

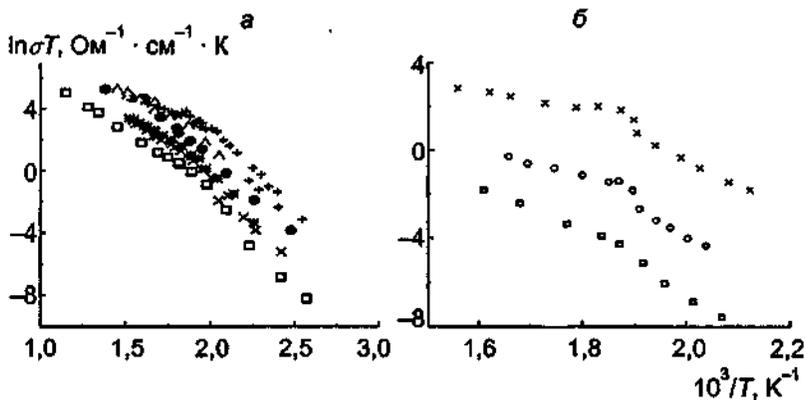


Рис. IV.3.6.8. Температурные зависимости проводимости монокристаллов $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [28] (а) и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [33] (б).

а — образец А: \bullet — $\sigma_{\parallel} [10\bar{1}]$, \square — $\sigma_{\parallel} [010]$, \wedge — $\sigma_{\parallel} [101]$, образец В: $+$ — $\sigma_{\parallel} [100]$, \times — $\sigma_{\parallel} [010]$, $*$ — $\sigma_{\parallel} [001]$; б: \square — σ_{\parallel} оси a , \circ — σ_{\parallel} оси b , \times — σ_{\parallel} оси c .

Были изучены [28] кристаллы LFP с разной ориентацией: образец А ориентирован по направлениям $[010]$ и $[101]$, $[10\bar{1}]$ (т.е. два последних направления перпендикулярны оси b), а образец В — по главным осям кристалла, т.е. по направлениям $[100]$, $[010]$ и $[001]$. Переход в высокотемпературную фазу происходит при разных температурах в зависимости от ориентации образцов: для образца В температура перехода для всех направлений лежит в области 520–540 К, а для образца А переход осуществляется при 480 К при измерениях вдоль оси b и при более высоких температурах (590 К) — в перпендикулярном направлении. Рентгеноструктурные данные [5] указывают на существование трех полиморфных модификаций LFP (α -, β - и γ -фазы), а фазовые переходы были также зарегистрированы методами ДТА [2,6], мессбауэровской [17], ИК- и рамановской спектроскопии [29, 30], измерениями проводимости и диэлектрической проницаемости в микроволновом и СВЧ-диапазоне частот [31,38], а также измерениями σ на керамике [35] (табл. 5).

Измерения проводимости $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. IV.3.6.8) были осуществлены [22,28,33] на монокристаллах, ориентированных вдоль главных кристаллографических осей a , b и c низкотемпературной моноклинной модификации. Следует отметить, что по направлениям a и b в кристаллах $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ проявляется “слоистость”, что сказывается и на оптическом качестве кристалла. Наличие слоистой микроструктуры может проявляться и в электрофизических исследованиях.

Главное отличие $\sigma(T)$ для LSP от аналогичных зависимостей для LFP состоит в наличии ярко выраженного скачка проводимости и в том, что наилучшая проводимость наблюдается вдоль оси c , а не оси a , как для LFP. Переход в суперионное состояние происходит при 525 К, и этот переход также фиксируется при измерениях различных характеристик методами ДТА и ДСК (табл. 6).

Полная расшифровка структур α - и β -фаз позволила Максимова с соавторами [17] предложить структурный механизм фазового перехода в $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$. Согласно их представлениям, при симметризации каркаса происходит существенный сдвиг атомов лития и заполнение пустот каркаса с изменением координационного числа от 5 до 4. В ромбической модификации существует три 8-кратных набора возможных позиций для 12 катионов лития

Один сорт позиций (Li1) заселен на 100%, в то время как оставшиеся 4 катиона лития статистически распределены по 16 местам.

Таблица 6. Температуры фазовых переходов в $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, установленные по результатам исследований различных физических свойств

Свойство, метод	$T_{\alpha \rightarrow \beta}$, К	$T_{\beta \rightarrow \gamma}$, К	Тип образца	Литература
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$				
$\sigma(T)$		480–590	Монокр. А	[34]
$\sigma(T)$		520–540	Монокр. В	[34]
$\sigma(T)$	450	560	Керамика	[34]
$\sigma(\omega T), \epsilon(E)$	483	523	Монокр.	[31]
ДСК		468–490	Монокр.	[34]
МСБС*	483	523	"	[17]
ИКС**		529	Керамика	[29]
РМС***		600	"	[30]
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$				
$\sigma(T)$		525	Монокр.	[34]
ДТА		531	"	[34]
ДСК		525–541	"	[34]
РСА	460	518	"	[5]

* — Мессбауэровская спектроскопия, ** — инфракрасная спектроскопия, *** — рамановская спектроскопия.

Таким образом, при фазовых переходах в $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ последовательно осуществляется сложная перестройка нескольких подрешеток кристалла. Можно предположить, что в основе расхождений температур и характеристических параметров фазовых переходов (табл. 6) лежит существенно неравновесное состояние сложной каркасной системы, зависящее как от термической предыстории образцов, так и от способов (методов) их получения. Действительно, для кристаллов $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ β -фаза была зафиксирована при температуре 600 К, т.е. в области существования γ -фазы [17]. Различные условия синтеза, особенно керамики, могут привести к образованию кристаллитов разной симметрии, а следовательно, и к разнообразным тепловым эффектам. Даже монокристаллические образцы зачастую представляют из себя полидоменные структуры [20] с неодинаковой степенью полидоменности, что также может проявляться в разной степени при фазовых переходах. По-видимому, следует очень тщательно анализировать “энергетическое” состояние исследуемых образцов, поскольку важную роль играют кинетические эффекты стабилизации той или иной фазы в процессе нагрева (отжига) или охлаждения (заковки) кристалла. Следует отметить, что аналогичные эффекты отмечались и для СИП $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON (см. § 4 гл. IV).

На основе анализа пространственного распределения катионов в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ было указано [17], что преимущественное направление для ионного переноса создается вдоль оси c . Действительно, как видно из рис. IV.3.6.6, атомы Li2 и Li3 размещаются в каналах, вытянутых вдоль направления [001], а атомы Li1 занимают места между соседними в направлении [012] Fe-октаэдрами. Наблюдаемое расщепление пика иона Li2 вдоль [001] также свидетельствует о “предпочтении” этого направления при движении катионов лития. Таким образом, прецизионные структурные исследования подтверждают экспериментальные кондуктометрические данные (рис. IV.3.6.8). Однако остается открытым [34] вопрос, почему в изо-

структурных соединениях $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ направление максимальной проводимости совпадает с осью a , а не c ? В настоящее время нет четкого объяснения этому факту, можно лишь указать, что в изоструктурных материалах $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ наблюдается, как отмечалось выше, и совершенно различная картина фазовых переходов. Возможно, из-за трудности точной локализации ионов лития в высокотемпературных фазах истинные распределения катионов в Li-Sc-, Li-Fe-фосфатах различны.

Для ответа на поставленные вопросы необходимо проведение дальнейших прецизионных исследований физических свойств кристаллов $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ с постоянным контролем состава, структуры и предьстории образцов.

Влияние эффекта изотопного замещения ${}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{Li}$ было изучено для LSP [35]. Основное отличие поведения $\sigma(T)$ заключается в увеличении почти в 2 раза энергии активации проводимости в γ -фазе, хотя в низкотемпературных фазах различия не наблюдалось. Аналогичный эффект изменения энергии активации наблюдался и для кристаллов LFP [26]. Кроме того, температура фазового перехода в ${}^6\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ уменьшается приблизительно на 10 град. по сравнению с ${}^7\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$.

Динамическое поведение литиевой подрешетки

Динамика поведения литиевой подрешетки в $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ была изучена методами ЯМР и рассеяния света. Проведенное в [29, 36] изотопное замещение ${}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{Li}$ позволило определить, что в ИК-спектрах мода 510 см^{-1} "ответственна" за колебания ионов лития в LSP и LFP. Идентичность ИК-спектров α - и β -модификаций подтверждает отсутствие кардинальных изменений жесткого остова $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ при $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовом переходе. В результате $\beta \rightarrow \gamma$ -перехода полосы 510 см^{-1} в ИК-спектре и 505 см^{-1} в рамановском спектре исчезают (их интенсивность резко уменьшается) (рис. IV.3.6.9). В рамановских спектрах LSP наблюдает-

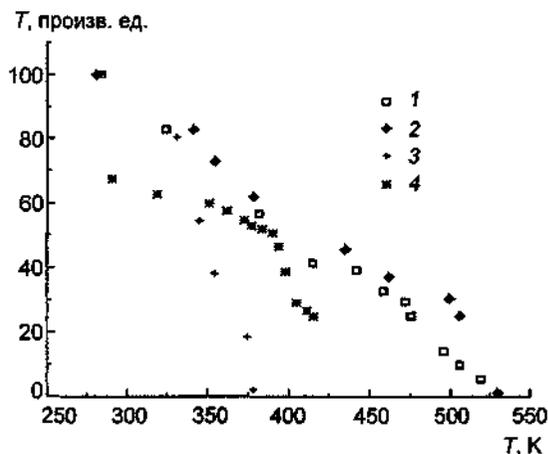


Рис. IV.3.6.9. Интенсивность линий спектров ИК- (510 см^{-1} , 1-3) и рамановского (505 см^{-1} , 4) рассеяния в $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (по данным [29]).

1 — $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$; 2 — $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; 3 — $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$; 4 — $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{Fe}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$.

ся еще одна мода — около 611 см^{-1} , затухающая в области $\beta \rightarrow \gamma$ -перехода [30], однако из-за перекрытия ее с другими проанализировать температурную зависимость интенсивности моды не представляется возможным. Для LFP в спектрах КРС наблюдается [30] "мягкая" мода (с частотой, зависящей от температуры: около 80 см^{-1} при 293 K и порядка 47 см^{-1} при 593 K), температурная зависимость частоты которой показана на рис. IV.3.6.10 (по данным [31, 32] "мягкая" мода не фиксируется). ИК-спектры LFP значительно отличаются от ИК-

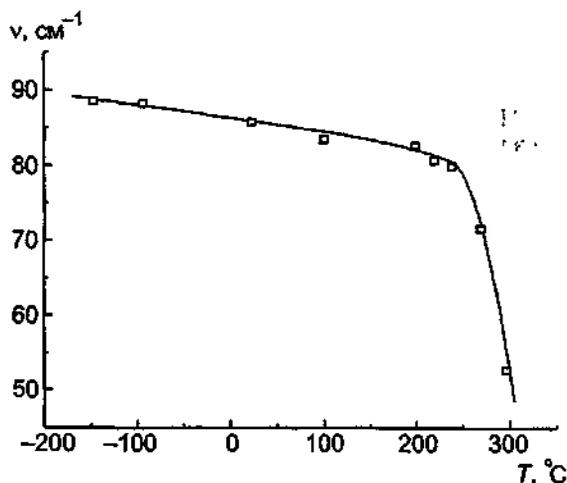


Рис. IV.3.6.10. Температурная зависимость частоты мягкой фононной моды ($\nu = 80 \text{ см}^{-1}$) для $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (по данным [30]).

спектров α -фаз LSP и LFP, особенно в области частот от 450 до 550 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям тетраэдров PO_4 . Если считать, что деформации PO_4^- -тетраэдров обусловлены особенностями заполнения катионами Li^+ пустот каркаса, то, по мнению авторов работы [26], распределение лития в литий-индиевом фосфате отличается от распределения ионов лития в LFP и LSP. При переходе в суперионную фазу в ИК-спектре NT-LIP обнаружено "погасание" полос 560 и 635 см^{-1} . Указанный эффект является обратимым, и при охлаждении первоначальная форма спектров восстанавливается.

Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядер ^7Li для $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ показаны на рис. IV.3.6.11. Как видно из него, в области $T \approx 380 \text{ К}$ наблюдается излом на кривой $T_1^{-1}(1/T)$, а при $T \approx 530 \text{ К}$ — резкий скачок. Анализ спектров ЯМР ядер ^7Li показывает [37], что при $\beta \rightarrow \gamma$ -переходе константа квадрупольного расщепления и параметр асимметрии скачкообразно изменяются. Энергии активации процессов, обуславливающих температурную зависимость скорости спин-решеточной релаксации, составляет $0,51$ и $0,39 \text{ эВ}$ в температурных областях $380\text{--}450 \text{ К}$ (α -фаза) и $450\text{--}520 \text{ К}$ (β -фаза) соответственно.

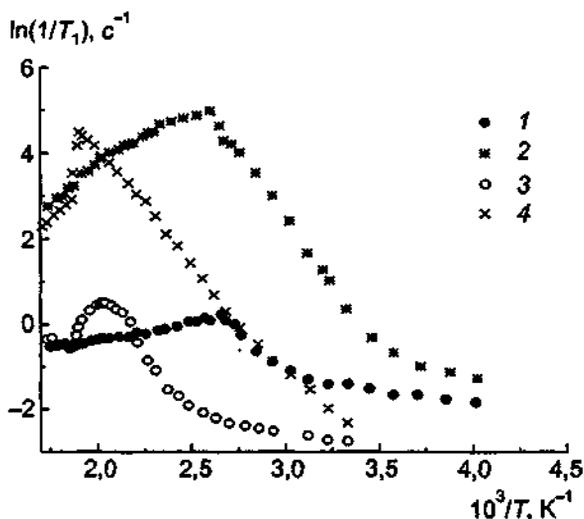


Рис. IV.3.6.11. Температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации ядер ^7Li (2, 4) и ^{31}P (1, 3) в моноклинных фазах $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (1, 2) и $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ (3, 4) (по данным [37, 39]).

Для литий-индиевого фосфата данные ЯМР показывают [38, 39], что квадрупольное расщепление спектров ${}^7\text{Li}$ наблюдается в LT-LIP (ромбоэдрическая фаза) в области температур, соответствующей $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу. Такое превращение отражает, по-видимому, возможность перемещения ионов между соседними 18f-позициями в кристаллической структуре. Фазовый $\beta \rightarrow \gamma$ -переход приводит к возникновению нового квадрупольного триплета на фоне первого, возникшего при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе, что связано, возможно, с трансляционным движением катионов лития по позициям 18f и 6c с отличающимся градиентом электрического поля.

Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации ядер ${}^7\text{Li}$ и ${}^{31}\text{P}$ для HT-LIP (моноклинная фаза) (рис. IV.3.6.11) показывают изменение характера кривых при $T \sim 380$ К. Из наклона температурных зависимостей $\ln(T_1^{-1})$ можно определить энергии активации, которые составляют 0,58 эВ для ${}^7\text{Li}$ в области 310–375 К и 0,07 эВ для ${}^{31}\text{P}$ в области 385–575 К. Если предположить, что движение ионов лития контролирует спин-решеточную релаксацию как ${}^7\text{Li}$, так и ${}^{31}\text{P}$ [38, 39], тогда энергия активации процессов транспорта ионов лития в суперионной области должна составлять 0,07 эВ (см. выше), что значительно ниже энергии активации проводимости, $E_{\text{ст}} = 0,35$ эВ. Такое различие не находит объяснения в рамках известных подходов и требует дальнейших исследований.

Для LFP наличие ядер железа позволило использовать мессбауэрскую спектроскопию для изучения изменений локальных структурных характеристик в результате фазовых переходов [40–42]. Спектры представляют собой квадрупольный дублет, который характеризуется двумя параметрами: изомерным сдвигом (δ) и квадрупольным расщеплением (ΔE_q). На рис. IV.3.6.12 показана температурная зависимость квадрупольного расщепления ${}^{57}\text{Fe}$ мессбауэровского спектра $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Как видно из него, начиная с $T \approx 420$ К параметр ΔE_q уменьшается с увеличением температуры, что связано с усреднением вклада катионов лития в величину градиента электрического поля на ядрах ${}^{57}\text{Fe}$ с ростом степени беспорядка в литиевой подрешетке.

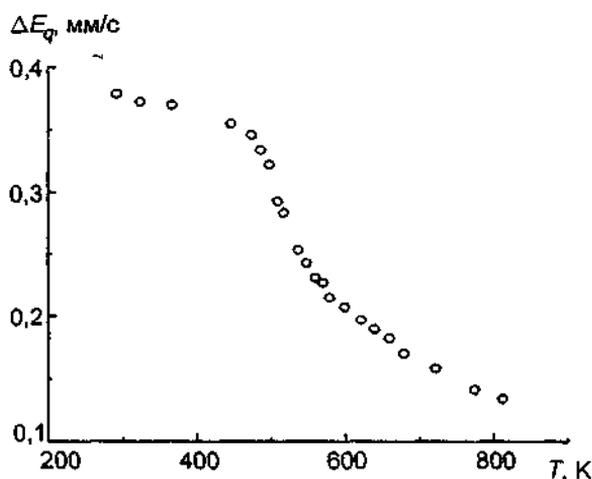


Рис IV 3 6 12 Температурная зависимость величины квадрупольного расщепления (ΔE_q) мессбауэровского спектра ${}^{57}\text{Fe}$ в $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [40]

Твердые растворы $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ В системе $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ — $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ твердые растворы $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ существуют во всем интервале [42]. В области $x \approx 0,4$ – $1,6$ наблюдается немонотонное изменение параметров элементарной моноклинной ячейки кристаллической структуры твердого раствора, что может быть связано с присутствием ромбической фазы $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ уже при ком-

натной температуре. В интервале $1,6 \leq x \leq 1,8$ синтезированные образцы состоят из чисто ромбической фазы. Концентрационные зависимости квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров в $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ показывают (рис. IV.3.6.13) уменьшение ΔE_q в области $0,4 \leq x \leq 1,8$, аналогичное уменьшению ΔE_q при нагреве $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (см. рис. IV.3.6.12). В твердых растворах $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ температура скачкообразного изменения проводимости с ростом x понижается, а сам переход "размывается". Таким образом, замещение $\text{Sc} \rightarrow \text{Fe}$ приводит к понижению температуры фазового перехода [4, 43], что находит подтверждение в результатах ДСК [43].

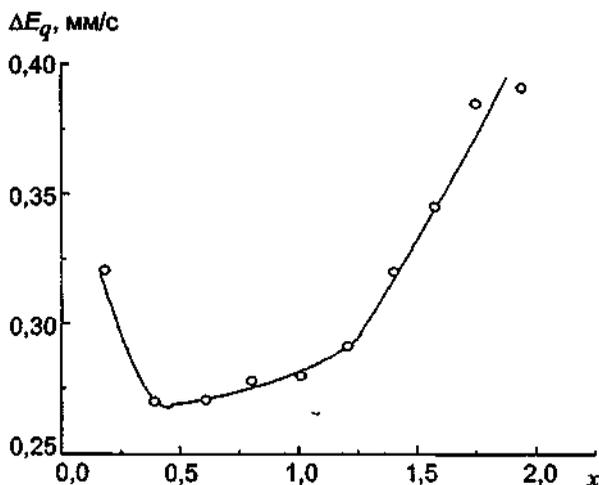


Рис IV.3.6.13. Концентрационная зависимость величины квадрупольного расщепления (ΔE_q) мессбауэровского спектра ^{57}Fe в кристаллах $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ при 295K (по данным [43])

Полосы спектров КРС несколько уширяются уже при малых замещениях Sc на Fe (около 20 мол.%), а температура фазового перехода в суперионное состояние уменьшается на 150 град. [30]. Полоса 505 см^{-1} , связанная с колебаниями литиевой подрешетки, почти полностью размывается. Близость спектров КРС для твердых растворов с $0,8 \leq x \leq 1,2$ и высокотемпературной γ -фазы дает основание утверждать, что кристаллическая структура образцов этих составов близка к структуре суперионной фазы. Более того, охлаждение образцов (с $x = 0,8-1,2$) до температуры жидкого азота не приводит к изменению спектров КРС, т.е. в структуре не происходит упорядочения литиевой подрешетки, и можно говорить о состоянии "литиевого стекла" (что также подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии [44]).

Изоморфные замещения в структурном типе $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$

Известно, что при изоморфных замещениях часто наблюдается изменение различных физико-химических свойств соединений. Влияние состава материалов на основе $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ на электропроводность может быть связано либо с искажением исходной решетки, либо с изменением степени заполнения кристаллографических позиций мобильными ионами, либо с перераспределением атомов по вакантным кристаллографическим позициям, что в конечном итоге приводит к увеличению возможностей ионного транспорта в рассматриваемых каркасных структурах.

Случаи полного изоморфизма на основе $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ достаточно ограничены — это замещения $\text{Sc} \rightarrow \text{Fe}$, $\text{Sc} \rightarrow \text{Cr}$, $\text{Sc} \rightarrow \text{V}$. Частичный изоморфизм предполагает огромное количество вариантов гетеровалентного замещения (табл. 7). Были исследованы изоморфные замещения в системах с полным изоморфизмом. Для них характерно образование твердых рас-

творов замещения во всем интервале составов, а изменение параметров кристаллической решетки изученных материалов подчиняется правилу Вегарда.

Таблица 7. Схема возможных изоморфных замещений в $\text{Li}_3(\text{Fe, Sc})_2(\text{PO}_4)_3$ [6] (приведены ионные радиусы ионов, Å)

Li ³⁺ 0,68		(Fe ³⁺ , Sc ³⁺) 0,57 0,83				P ³⁺ 0,35		O ²⁻ 1,36	
3		2				3		12	
Na ¹⁺ 0,98	Mg ²⁺ 0,74	Al ³⁺ 0,57	Mg ⁺ 0,74	Ti ⁴⁺ 0,64	Nb ⁵⁺ 0,66	As ³⁺ 0,47	Si ⁴⁺ 0,39	Mo ⁴⁺ 0,65	Fe ¹⁻ 1,33
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Cu ¹⁺ 0,98	Zn ²⁺ 0,63	Ga ³⁺ 0,62	Ca ²⁺ 1,04	Zr ⁴⁺ 0,82	Ta ⁵⁺ 0,66	V ⁵⁺ 0,40	Ge ⁴⁺ 0,44	W ⁴⁺ 0,65	
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
Ag ¹⁺ 1,13	Cu ²⁺ 0,80	In ³⁺ 0,92	Zn ²⁺ 0,83	Hf ⁴⁺ 0,82	Sb ⁵⁺ 0,62	Nb ⁵⁺ 0,66			
		↓	↓	↓	↓	↓			
		Y ³⁺ 0,97	Cd ³⁺ 0,99	V ⁴⁺ 0,61	Bi ⁵⁺ 0,74	Ta ⁵⁺ 0,66			
		↓	↓	↓	↓	↓			
		TR ³⁺ 0,8– 1,02	Cu ³⁺ 0,80	Na ⁴⁺ 0,67		Sb ⁵⁺ 0,62			
		↓	↓	↓		↓			
		Cr ³⁺ 0,64	Ni ³⁺ 0,74	Mo ⁴⁺ 0,68		Bi ⁵⁺ 0,74			
		↓	↓	↓					
		Mn ³⁺ 0,70	Mn ³⁺ 0,91	Sn ⁴⁺ 0,67					
		↓		↓					
		Co ³⁺ 0,64		Pb ⁴⁺ 0,76					

Электропроводность всех твердых растворов в высокотемпературной суперионной γ -фазе в небольшой степени зависит от типа замещающего атома и варьируется в пределах 10^{-2} – $5 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при 600 К [6].

При гетеровалентном замещении осуществляется большее число вариантов, поскольку в структурах возможно образование и вакансий, и междоузельных ионов. Целый ряд вариантов замещений в исходном составе $\text{A}^{1+}_3\text{M}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$ приведен в табл. 8, при этом рассматриваются случаи замещения всех элементов исходной матрицы атомами различной валентности.

Результаты измерений электропроводности некоторых твердых растворов показаны в табл. 9 и на рис. IV.3.6.14. Отметим, что в большинстве случаев заметного улучшения проводимости (в суперионной фазе) не наблюдалось. Слабое влияние изоморфизма на электрофизические характеристики высокотемпературной фазы — величины σ и E_0 — связано, по-видимому, с тем, что в суперионном состоянии концентрация мобильных ионов слабо зав.

сит от легирующих добавок, а небольшие возможные искажения структуры практически не сказываются на потенциальном рельефе. Отмеченный результат свойствен не только для материалов на основе $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, но и для большого числа других суперионных материалов, структура которых характеризуется наличием изолированных тетраэдрических анионов.

Таблица 8. Твердые растворы с гетеровалентным изоморфизмом [6] (исходное соединение $\text{A}^{1+}_3\text{M}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$; В, К, Т — ионы-заместители)

Замещение	Твердый раствор
$2\text{A}^{1+} \rightarrow \text{B}^{2+} + \text{V}_{\text{ac}}$	$\text{A}_{3-2x}^{1+}\text{B}_x^{2+}\text{M}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$
$\text{A}^{1+} + \text{M}^{3+} \rightarrow 2\text{B}$	$\text{A}_{3-x}^{1+}\text{B}_{2x}^{2+}\text{M}_{2-x}^{3+}(\text{PO}_4)_3$
$\text{T}^{5+} \rightarrow \text{B}^{4+} + \text{A}^{1+}$	$\text{A}_{3+2x}^{1+}\text{M}_2^{3+}\text{B}^{4+}\text{T}_{3-x}^{5+}\text{O}_{12}$
$\text{M}^{3+} \rightarrow \text{A}^{1+}$	$\text{A}_{3+x}^{1+}\text{M}_{2-x}^{3+}\text{P}_3\text{O}_{12-x}$
$\text{M}^{3+} + \text{A}^{1+} \rightarrow \text{B}^{4+}$	$\text{A}_{3-x}^{1+}\text{M}_{2-x}^{3+}\text{B}_x^{4+}(\text{PO}_4)_3$
$\text{M}^{3+} + \text{T}^{5+} \rightarrow \text{B}^{2+} + \text{K}^{6+}$	$\text{A}_3^{1+}\text{B}_x^{2+}\text{M}_{x-2}^{3+}\text{K}_x^{6+}\text{T}_{3-x}^{5+}\text{O}_{12}$
$3\text{A}^{1+} + \text{M}^{3+} \rightarrow \text{B}^{6+} + \text{V}_{\text{ac}}$	$\text{A}_{3-3x}^{1+}\text{M}_{2-x}^{3+}\text{B}_x^{6+}(\text{PO}_4)_3$
$2\text{T}^{5+} \rightarrow \text{K}^{4+} + \text{B}_x^{6+}$	$\text{A}_3^{1+}\text{M}_2^{3+}\text{K}_x^{4+}\text{B}_x^{6+}\text{T}_{3-2x}^{5+}\text{O}_{12}$
$2\text{M}^{3+} \rightarrow \text{K}^{4+} + \text{B}^{2+}$	$\text{A}_3^{1+}\text{B}_x^{2+}\text{M}_{2-2x}^{3+}\text{K}_x^{4+}(\text{PO}_4)_3$
$2\text{M}^{3+} \rightarrow \text{B}^{5+} + \text{A}^{1+}$	$\text{A}_{3+2x}^{1+}\text{M}_{2-2x}^{3+}\text{B}_x^{5+}(\text{PO}_4)_3$

Таблица 9. Проводимость соединений на основе фосфатов скандия и железа при некоторых изоморфных замещениях [6]

Состав	T , °C	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Состав	T , °C	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{P}_3\text{O}_{12}$	470	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$\text{Li}_{2,9}\text{Sc}_{1,7}\text{Zr}_{0,2}\text{P}_3\text{O}_{12}$	470	$6,58 \cdot 10^{-2}$
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{P}_3\text{O}_{12}$	470	$8,58 \cdot 10^{-2}$	$\text{Li}_3\text{Sc}_2\text{P}_{2,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_{12}$	470	$5,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Li}_3\text{Sc}_{2,9}\text{Y}_{0,1}\text{P}_3\text{O}_{12}$	470	$7,94 \cdot 10^{-2}$	$\text{Li}_{3,3}\text{Fe}_2\text{P}_{2,7}\text{O}_{0,3}\text{O}_{12}$	320	$1,5 \cdot 10^{-2}$
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{P}_3\text{O}_{12}$	470	$5,62 \cdot 10^{-2}$	$\text{Li}_{3,1}\text{Fe}_2\text{P}_{2,9}\text{Si}_{0,1}\text{O}_{12}$	320	$3,8 \cdot 10^{-2}$
$\text{Li}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12} - 0,1\text{Y}_2\text{O}_3$	470	$9,43 \cdot 10^{-2}$	$\text{Li}_{2,8}\text{Fe}_2\text{P}_{2,9}\text{Si}_{0,1}\text{O}_{12}$	320	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{Li}_{2,8}\text{Fe}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{P}_3\text{O}_{12}$	470	$5,01 \cdot 10^{-2}$	$\text{Li}_2\text{MgScP}_2\text{MoO}_{12}$	450	$1,99 \cdot 10^{-2}$
			$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{P}_{2,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_{12}$	470	$3,2 \cdot 10^{-2}$

В случае гетеровалентных замещений, приводящих к изменению концентрации одновалентных подвижных ионов, проводимость можно варьировать в пределах "решеточного насыщения".

Отметим также, что введение целого ряда добавок приводит к изменению температуры фазового перехода $T_{\beta-\gamma}$ (рис. IV.3.6.14), что позволяет расширить область существования высокотемпературной суперионной фазы. Сузуки с сотр. [45] показали, что при комнатной температуре проводимость твердых растворов $\text{Li}_{2,6}(\text{Sc}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{2,8}(\text{Sc}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_2(\text{PO}_4)_3$ возрастает на 3 порядка по сравнению с электропроводностью "базового" соединения $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

3.6.2. Твердые электролиты на основе $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Высокая ионная проводимость в двойных литиевых фосфатах с общей химической формулой $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) была обнаружена в 1977 г. [46]: $\sigma \approx 10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при 200°C. Ниже будут рассмотрены характеристики отдельных фаз.

Литий-циркониевый фосфат и твердые растворы на его основе. $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (LZrP) может быть приготовлен посредством стандартной процедуры твердофазного синтеза [46—

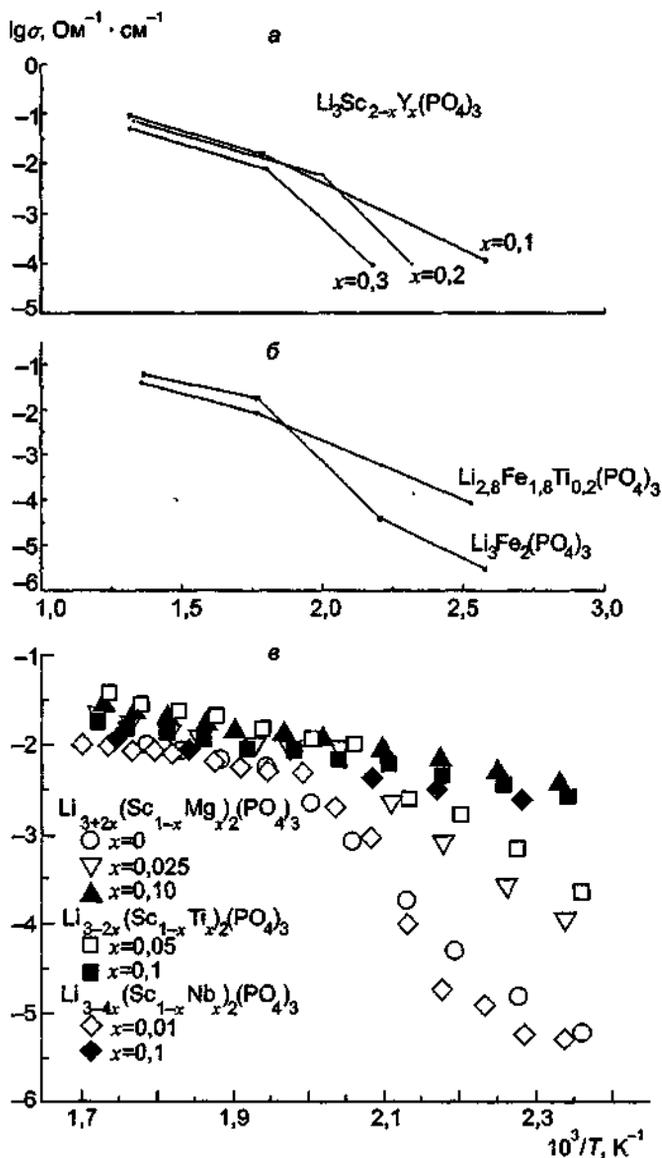


Рис. IV.3.6.14. Температурные зависимости проводимости в твердых растворах на основе $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$.
 а — замещение $\text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ (по данным [6]); б — $\text{Li}^+ + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{6+}$ (по данным [6]); в — $\text{Sc} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, или $\text{Sc} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, или $\text{Sc} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$ (по данным [45]).

48] с отжигом при 1100–1200°C, с помощью золь-гель процедуры [49–52] и синтезом в растворе [53, 54]. В зависимости от условий и метода синтеза литий-циркониевый фосфат кристаллизуется в ромбической симметрии [51] (структурный тип $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ —NASICON) или в моноклинной модификации [51–53], относящейся к структурному типу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

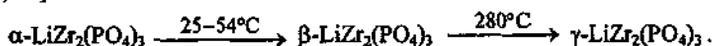
Таким образом, LiZrP имеет смешанный каркас, образованный тетраэдрами PO_4 и октаэдрами MO_6 , как это наблюдалось в структуре $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (см. § 3.5.1). Упаковка четырехъядерных блоков $2\text{ZrO}_6 \rightarrow 2\text{PO}_4$ в структуре $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ преимущественно "штабельная", хотя в некоторых случаях возможна и "паркетная" упаковка [51, 54].

Катионы лития при комнатной температуре полностью заселяют позиции 6b, причем тепловые колебания ионов Li^+ носят анизотропный характер [51]. Кристаллографические параметры приведены в табл. 10.

Таблица 10. Кристаллографические параметры $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$

Симметрия, пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	β, град.	Литература
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$					
Ромбодрическая	8,8429		22,286		[46]
$R\bar{3}c$	8,860		22,13		[48]
Ромбическая	12,453	8,954	8,859		[54]
Моноклиная	15,299	8,940	8,816	125,98	[54]
$P2_1/n$	8,83	8,92	12,40	90,8	[52]
$C2/c$	15,13	8,87	9,12	124,1	[52]
Моноклиная	15,026	8,895	8,776	125,02	[56]
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$					
$R\bar{3}c$	8,504		20,985	-	[48]
$R\bar{3}c$	8,517		20,851		[56]
$R\bar{3}c$	8,507		20,843		[61]
$R\bar{3}c$	8,509		20,853		[93]
$\text{Li}_{1,78}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$					
Pbca	8,667	23,968	8,565		[78]
$\text{Li}_{2,72}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$					
Pbca	12,064	8,663	8,711		[79]
$\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$					
R3c	8,809		21,980		[48]
R3c	8,8117		21,973		[46]
R3c	8,815		22,016		[93]
R3c	8,8306		22,0270		[89]
C1	15,2680	8,6946	9,0722	α = 89,323 β = 123,74 0 γ = 90,666	[89]
$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$					
$R\bar{3}c$	8,287		20,475		[91]
$R\bar{3}c$	8,274		20,450		[93]
$\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$					
$R\bar{3}c$	8,637		21,558		[97]
$R\bar{3}c$	8,650		21,487		[93]
$R\bar{3}c$	8,642		21,574		[98]
Моноклиная	14,666	8,430	8,911	123,15	[97]
Cc	14,666	8,405	8,893	122,986	[98]

Литий-циркониевый фосфат, кристаллизующийся в моноклиной фазе, испытывает два фазовых перехода [51, 55, 56]:



Температура и "протяженность" α - β -фазового перехода в сильной степени зависит от предыстории образца и от вида образца — керамика или монокристалл. При этом превращении кристалл переходит из моноклинной в ромбоэдрическую модификацию (пр. гр. $R\bar{3}c$), а при β - γ -переходе изменения симметрии кристаллической решетки не происходит [55, 56].

По другим данным [54] литий-циркониевый фосфат испытывает один фазовый переход при 320°C с изменением симметрии от моноклинной до ромбической. Соответственно для образцов, получаемых разными методами, температурные зависимости проводимости несколько отличаются друг от друга, как показано на рис. IV 3.6.15. $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет [56] излом на кривой $\sigma(T)$ в области 280 – 300°C , при этом изменяется энергия активации проводимости от $0,84$ до $0,43$ эВ и фазовый переход сопровождается выделением тепла $\Delta Q = 0,9$ – $1,7$ кал/г. Параметры ионной проводимости приведены в табл. 11. Несмотря на различия в симметрии высокотемпературных фаз LZrP, энергии активации проводимости варьируются незначительно (табл. 11), но величина проводимости ромбической фазы примерно на порядок выше проводимости ромбоэдрической модификации при тех же температурах (рис IV 3.6.15).

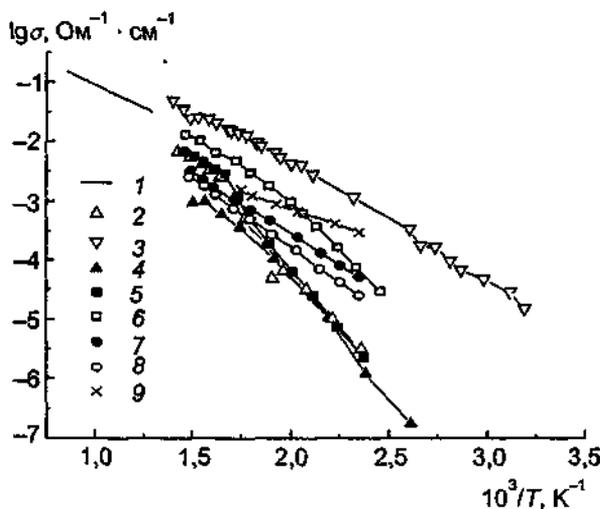


Рис IV 3 6 15 Температурные зависимости проводимости $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (LZrP) и твердых растворов на его основе

1 — LZrP, по данным [52], 2 — LZrP, по данным [54], 3 — LZrP, образец отожжен при 1200°C [55], 4 — LZrP, образец отожжен при 900°C [55], 5 — LZrP, по данным [56], 6 — 9 — твердые растворы $\text{LiZr}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ [56] 6 — $x = 0,25$, 7 — $x = 1,5$, 8 — $x = 1,75$, 9 — $x = 2$

Таблица 11. Проводимость литиевых фосфатов

Соединение	Литература
1	2
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	
$\sigma = 5 \cdot 10^2 \exp(-0,56/kT)$	[46]
$\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,84/kT)$, $T < 300^\circ\text{C}$	[54]
$\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,43/kT)$, $T > 320^\circ\text{C}$	[54]
$\sigma T = 8,41 \cdot 10^3 \exp(-0,39/kT)$, 500 – 900°C	[52]
$\sigma T = 9,77 \cdot 10^6 \exp(-0,84/kT)$, $T < 280^\circ\text{C}$	[56]
$\sigma T = 7,41 \cdot 10^3 \exp(-0,43/kT)$, $T > 300^\circ\text{C}$	[56]
$\text{Li}_{1,8}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$	
$\sigma = 114 \exp(-0,5/kT)$	[53]
$\text{Li}_{0,8}\text{Zr}_{1,8}\text{Ta}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	
$\sigma = 2,7 \cdot 10^4 \exp(-0,43/kT)$	[46]
$\text{Li}_{0,8}\text{Zr}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	
$\sigma = 4,1 \cdot 10^2 \exp(-0,38/kT)$	[46]

1		2
LiTi₂(PO₄)₃		
$\sigma T = 1,86 \cdot 10^2 \exp(-0,26/kT)$		[56]
$\sigma = 1,04 \cdot 10^3 \exp(-0,66/kT), T < 250^\circ\text{C}$		[62]
$\sigma = 1,55 \exp(-0,36/kT), T > 250^\circ\text{C}$		[62]
Li_{1+x}Ti₂(PO₄)₃		
$x = 0,2$	$\sigma = 2,47 \exp(-0,42/kT), 25 < T < 400^\circ\text{C}$	[80]
$x = 0,3$	$\sigma = 1,14 \exp(-0,38/kT), 25 < T < 400^\circ\text{C}$	
$x = 0,4$	$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,42/kT), 25 < T < 190^\circ\text{C}$	
	$\sigma = 0,35 \exp(-0,24/kT), 190 < T < 400^\circ\text{C}$	
$x = 0,5$	$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,45/kT), 25 < T < 170^\circ\text{C}$	
	$\sigma = 0,22 \exp(-0,25/kT), 170 < T < 400^\circ\text{C}$	
$x = 0,78$	$\sigma = 1,28 \exp(-0,42/kT), 25 < T < 400^\circ\text{C}$	
$x = 1,72$	$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,64/kT), 25 < T < 140^\circ\text{C}$	
	$\sigma = \sigma_0 \exp(-1,0/kT), 140 < T < 190^\circ\text{C}$	
	$\sigma = 14,2 \exp(-0,52/kT), 190 < T < 400^\circ\text{C}$	
LiHF₂(PO₄)₃		
$\sigma = 33,3 \exp(-0,44/kT)$		[48]
$\sigma = 4 \exp(-0,33/kT), T > 300 \text{ K}$		[87, 88]
$\sigma = 1,7 \cdot 10^{19} \exp(-1,39/kT), T < 300 \text{ K}$		[88]
LiHF_{2-x}In_x(PO₄)₃		
$x = 0,2$	$\sigma = 98,05 \exp(-0,44/kT)$	[48]
$x = 0,3$	$\sigma = 360,1 \exp(-0,45/kT)$	
$x = 0,4$	$\sigma = 460,5 \exp(-0,48/kT)$	
LiGe₂(PO₄)₃		
$\sigma T = 1764 \exp(-0,604/kT)$		[93]
LiGe_{2-x}Ti_x(PO₄)₃		
$x = 0,5$	$\sigma T = 4828 \exp(-0,594/kT)$	[93]
$x = 1$	$\sigma T = 13993 \exp(-0,609/kT)$	
$x = 1,5$	$\sigma T = 6242 \exp(-0,521/kT)$	
LiSn₂(PO₄)₂		
Низкотемпературная фаза Cc или C1		[98]
$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,49/kT), 60 < T < 100^\circ\text{C}$		
Высокотемпературная фаза R3c		[98]
$\sigma = \sigma_0 \exp(-0,71/kT), 60 < T < 250^\circ\text{C}$		
LiSn_{2-x}Zr_x(PO₄)₃		
$x = 0,5$	$\sigma T = 20315 \exp(-0,526/kT)$	[93]
$x = 1$	$\sigma T = 25258 \exp(-0,448/kT)$	
$x = 1,5$	$\sigma T = 8126 \exp(-0,432/kT)$	
LiSn_{2-x}Ti_x(PO₄)₃		
$x = 0,5$	$\sigma T = 9674 \exp(-0,557/kT)$	[93]
$x = 1$	$\sigma T = 16189 \exp(-0,568/kT)$	
$x = 1,5$	$\sigma T = 5276 \exp(-0,51/kT)$	
Li_{1,2}Sn_{0,9}Cr_{0,2}Zr_{0,9}(PO₄)₃		
$\sigma T = 11740 \exp(-0,349/kT)$		[93]
Li_{1,2}Sn_{0,9}Ga_{0,2}Zr_{0,9}(PO₄)₃		
$\sigma T = 12972 \exp(-0,401/kT)$		[93]
Li_{1,2}Sn_{0,9}Sc_{0,2}Zr_{0,9}(PO₄)₃		
$\sigma T = 17341 \exp(-0,359/kT)$		[93]

1	2
$\text{Li}_{1,2}\text{Sn}_{0,9}\text{In}_{0,2}\text{Zr}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$ $\sigma T = 99504 \exp(-0,391/kT), T < 400 \text{ K}$ $\sigma T = 2655 \exp(-0,255/kT), T > 400 \text{ K}$	[93]

Данные ЯМР [57] показывают, что в высокотемпературной фазе ионы лития занимают, кроме 6b-положений, дополнительные общие позиции 18e, что, по мнению авторов, свидетельствует о возможности трансляционного макроскопического движения катионов Li^+ в решетке кристалла. Анализ спектров КРС в области температур 290–870 К указывает [49] на корреляцию ориентационного разупорядочения тетраэдров $[\text{PO}_4]$ и проводимости: чем больше степеня ориентационного беспорядка $[\text{PO}_4]$, тем выше проводимость.

Для увеличения ионной проводимости литий-циркониевого фосфата проверялось влияние замещений циркония на другие элементы — Sc^{3+} , Ti^{4+} , Hf^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , а также фосфора на кремний, а лития на магний [46, 48, 49, 58].

Все рассмотренные замещения приводят к существенному возрастанию ионной проводимости образцов (особенно при низких температурах): введение около 10 ат.% допирующего элемента значительно увеличивает σ (на несколько порядков величины). Дальнейшее повышение концентрации слабо сказывается на электрофизических характеристиках (рис. IV.3.6.16). Необходимо отметить, что для твердых растворов $\text{Li}_{1-x}(\text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+})_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ понижается число катионов лития, принимающих участие в транспортных процессах, тем не менее проводимость возрастает (табл. 12). Одновременно в твердых растворах наблюдается уменьшение объема элементарных кристаллографических ячеек, т.е. объема пустот в каркасе, по которым могут двигаться ионы лития. Эти два факта не могут пока найти объяснения, поскольку требуется проведение прецизионных структурных исследований фаз переменного состава. Введение легирующих элементов приводит, кроме повышения σ , к исчезновению аномалий на зависимостях $\sigma(T)$, как это видно из рис. IV.3.6.15.

Таблица 12. Проводимость твердых растворов $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ [58]

x	σ при 200°C, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\sigma(T)$
0,9	$1,97 \cdot 10^{-5}$	$\sigma T = 15571 \exp(-0,41/kT)$
0,8	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$\sigma T = 5441 \exp(-0,46/kT)$
0,5	$6,84 \cdot 10^{-4}$	$\sigma T = 6599 \exp(-0,41/kT)$
0,4	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$\sigma T = 2449 \exp(-0,40/kT)$
0,2	$5,71 \cdot 10^{-4}$	$\sigma T = 2969 \exp(-0,41/kT)$
0	$3,34 \cdot 10^{-5}$	$\sigma T = 38168 \exp(-0,60/kT)$

В [47, 53, 59] были синтезированы нестехиометрические образцы литий-циркониевого фосфата $\text{Li}_{9-4x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$. При $1,8 \leq x \leq 2$ образуются твердые растворы на основе $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Наибольшую проводимость имели образцы состава $\text{Li}_{1,8}\text{Zr}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$: σ (225°C) $\approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и энергия активации 0,5 эВ [53].

Проводимость ромбоэдрических твердых растворов (со структурой типа NASICON) $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ слабо изменяется при увеличении x и проходит через максимум при $x = 0,2$: $\sigma \approx 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 530°C (рис. IV.3.6.16). Энергия активации проводимости в твердых растворах уменьшается [60].

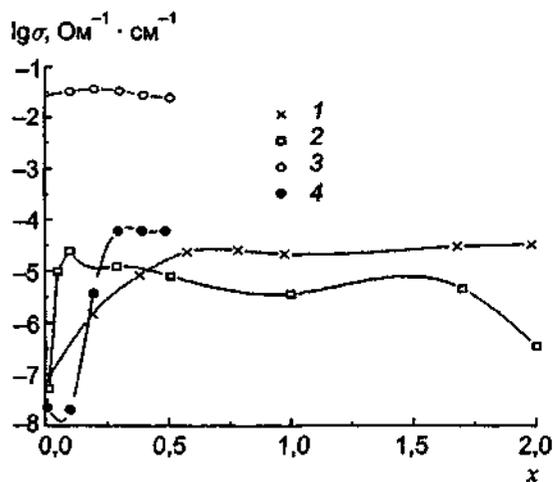


Рис IV 3 6 16 Концентрационные зависимости проводимости твердых растворов на основе $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$

1 — $\text{LiZr}_{2-x}\text{Hf}_x(\text{PO}_4)_3$ при 30°C (по данным [47]), 2 — $\text{LiZr}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ при 30°C (по данным [47]), 3 — $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ при 530°C (по данным [60]), 4 — $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3 - x\text{Li}_3\text{PO}_4$ при 30°C (по данным [47])

Литий-титановый фосфат и твердые растворы на его основе. Ионная проводимость литий-титанового фосфата $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTiP) впервые была изучена в 1983 г. [61], и хотя его проводимость не очень высока (менее $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C), возможность большого числа различных атомных (гетеро- и гомовалентных) замещений привлекла к этому соединению пристальное внимание. Температурная зависимость (рис. IV.3.6.17) в области температур $25\text{--}400^\circ\text{C}$ носит, возможно, сложный характер: по данным [62] на кривой $\sigma(T)$ наблюдается излом при 250°C . Параметры проводимости приведены в табл. 11.

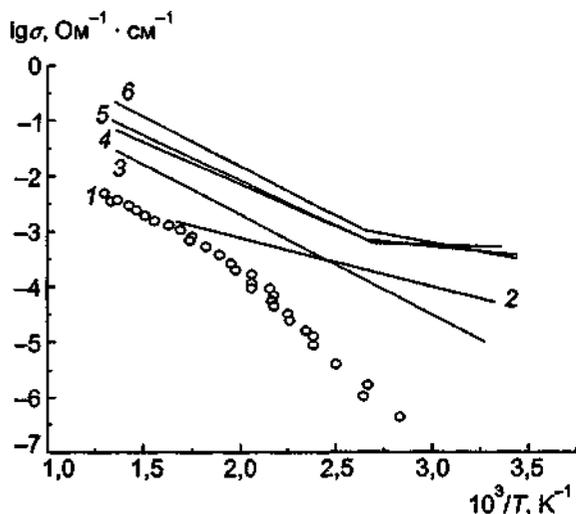


Рис IV 3 6 17 Температурные зависимости проводимости $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (1 — [62], 2 — [93]) и $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ (3 — $x = 0,6$, 4 — $x = 0,2$, 5 — $x = 0,5$, 6 — $x = 0,4$, по данным [61])

Для получения образцов использовали твердофазный и растворные методы синтеза, золь-гель метод [63, 64]. В табл. 13 приведены три варианта выбора исходных прекурсоров для получения LTiP золь-гель методом, на рис. IV.3.6.18 показана температурная схема синтеза материала. Проводимость образцов в значительной степени зависит от температуры спекания керамики, как это показано на рис. IV.3.6.19. Максимум проводимости составлял $4,1 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 25°C [63] при температуре спекания 1100°C , хотя плотность образцов при этом была всего лишь 83% от теоретической. Горячее пресс-

сование таблеток при 1100°C повышало плотность образцов до 95%, что приводило к увеличению проводимости.

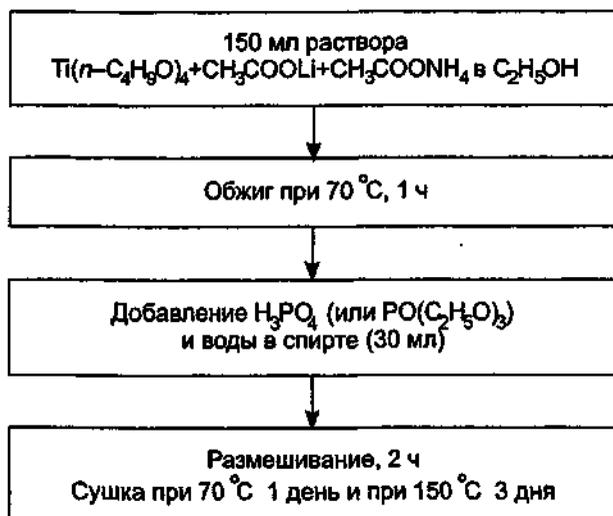


Рис. IV.3.6.18. Режим синтеза $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ золь-гель методом (по данным [64]).

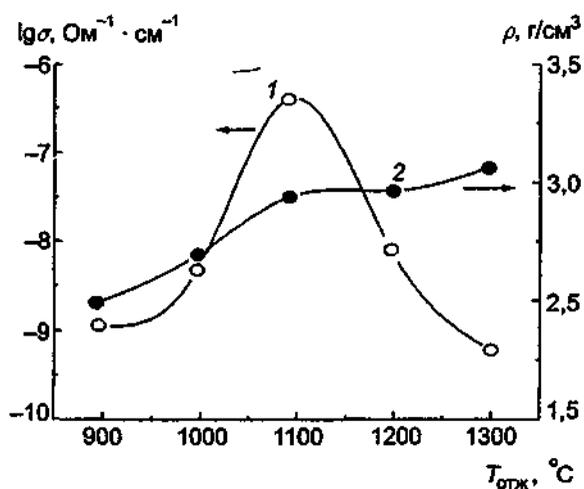


Рис. IV.3.6.19. Влияние температуры отжига на проводимость (1) и плотность (2) керамики $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (по данным [63]).

Монокристаллы литий-титанового фосфата были получены кристаллизацией при реализации гидротермального метода [65, 66]. Реакцию проводили в тefлоновом автоклаве при 250°C. В качестве исходных материалов использовали смесь $3,7\text{Li}_2\text{O} \cdot 20,4\text{TiO}_2 \cdot 11,5\text{P}_2\text{O}_5$. Небольшие кристаллы, пригодные для структурных исследований, вырастали за 5–7 дней.

Таблица 13. Исходные прекурсоры и их количество (в граммах) для золь-гель метода синтеза $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) и $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (LTAP) (по данным [63])

Исходные материалы	LTP			LTAP
	A	B	C	
CH_3COOL	0,85	0,85	0,85	1,12
$\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$	8,78	8,78	8,78	7,54
H_3PO_4	—	3,79	3,79	3,83
$\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$	7,05	—	—	—
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	0,93
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1,99	—	1,99	1,71
H_2O	7,96	3,67	3,67	2,74

Атомная кристаллическая структура LTiP , определенная с помощью порошкового рентгеноструктурного эксперимента, описывается в рамках ромбоэдрического структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (типа NASICON). Параметры элементарной ячейки приведены в табл. 10.

Твердые растворы на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Концентрация “дополнительных” ионов лития в фазах переменного состава $\text{Li}_{1+(4-z)x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_z(\text{PO}_4)_3$ (z — валентность атома M от +2 до +4) могла варьироваться в широких пределах.

$\text{M} = \text{Mg}^{2+}$. Твердые растворы $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3$ [67, 68] сохраняют ромбоэдрическую симметрию до $x \approx 0,3$, причем объем элементарной ячейки возрастает, хотя $r_{\text{Mg}^{2+}} < r_{\text{Ti}^{4+}}$. Проводимость увеличивается незначительно, примерно в 2 раза (рис. IV 3.6 20,а, табл. 14).

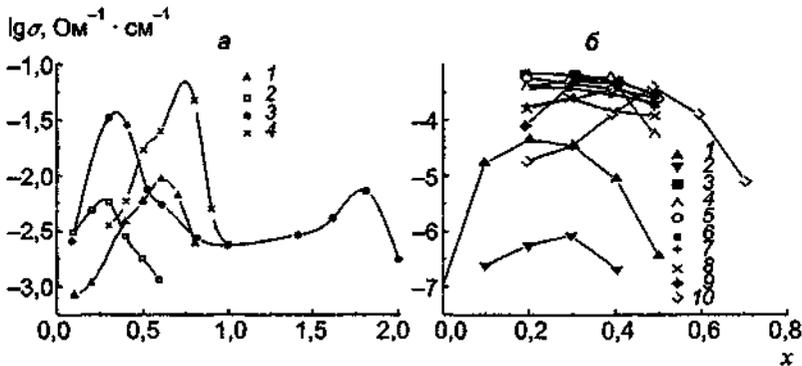


Рис IV 3.6 20 Концентрационные зависимости проводимости твердых растворов $\text{Li}_{1+(4-z)x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_z^+(\text{PO}_4)_3$ при 300 (а) и 25°C (б)

а 1 — $\text{M} = \text{Ga}$ (по данным [67]), 2 — $\text{M} = \text{Mg}$ (по данным [68]), 3 — $\text{M} = \text{Mn}$ (по данным [68]), 4 — $\text{M} = \text{Cr}$ (по данным [68]), б 1 — $\text{M} = \text{Sc}$ (по данным [66, 74]), 2 — $\text{M} = \text{Y}$ (по данным [66, 74]), 3 — $\text{M} = \text{Sc}$ (по данным [73, 74]), 4 — $\text{M} = \text{Y}$ (по данным [73, 74]), 5 — $\text{M} = \text{Al}$ (по данным [73, 74]), 6 — $\text{M} = \text{In}$ (по данным [73, 74]), 7 — $\text{M} = \text{Fe}$ (по данным [73, 74]), 8 — $\text{M} = \text{Ga}$ (по данным [73, 74]), 9 — $\text{M} = \text{La}$ (по данным [73, 74]), 10 — $\text{M} = \text{Cr}$ (по данным [72, 73])

$\text{M} = \text{In}^{3+}$. В системе $\text{LTiP} - \text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ обнаружен [69–72] непрерывный ряд твердых растворов: при $x \leq 0,4$ существует ромбоэдрическая фаза (пр. гр. $\text{R}\bar{3}\text{c}$), в области $0,4 \leq x \leq 1,0$ — фаза с ромбической симметрией (пр. гр. Pbca) и при $1,0 < x \leq 2,0$ — с моноклинной симметрией (пр. гр. $\text{P2}_1/\text{n}$).

Таблица 14. Параметры проводимости твердых растворов $\text{Li}_{1+(4-x)}\text{A}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ (A = Ti, Hf; x_m — значение x , отвечающее максимальной величине проводимости)

x_m	$\sigma(300^\circ\text{C}),$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\sigma(25^\circ\text{C}),$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	E, эВ	Литература
$\text{Li}_{1+(4-x)}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$				
M = Mg ²⁺				
0,3	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,44	[66]
M = In ³⁺				
0,35	$2 \cdot 10^{-2}$			[69]
0,4	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,37 $T > 100^\circ\text{C}$	[60]
M = Sc ³⁺				
0,3	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$4,07 \cdot 10^{-4}$	0,40,	[47]
0,3		$7 \cdot 10^{-4}$	$T > 100^\circ\text{C}$	[72]
0,3		$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,34	[65]
M = Fe ³⁺				
0,4		$\sim 4 \cdot 10^{-4}$		[72]
M = Ga ³⁺				
0,6	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,51	[66]
		$2,2 \cdot 10^{-4}$		[72]
M = Cr ³⁺				
0,8	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,32	[67]
0,5		$4 \cdot 10^{-4}$		[72]
M = Al ³⁺				
0,3	$9 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$		[73]
		$1,2 \cdot 10^{-3}$		[75]
		$3 \cdot 10^{-3}$		[72]
M = Y ³⁺				
0,4		$7 \cdot 10^{-4}$		[72]
M = La ³⁺				
0,3–0,4		$\sim 5 \cdot 10^{-4}$		[72]
$\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, M = In				
0,3	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,44	[47]

Кристаллическая структура ромбоэдрической модификации была изучена с помощью дифракции нейтронов [71] и было установлено, что ионы лития занимают 18е-позиции уже при комнатной температуре.

Параметры всех трех фаз связаны простыми соотношениями [70]:

$$a_{\text{hex}} = 0,5(a-b+c)_{\text{orth}} \quad b_{\text{hex}} = (a+b-c)_{\text{orth}}$$

$$c_{\text{hex}} = 2b_{\text{orth}} + c_{\text{orth}}$$

$$a_{\text{orth}} = a_{\text{mon}} \quad b_{\text{orth}} = b_{\text{mon}} \quad c_{\text{orth}} = 2c_{\text{mon}}$$

Объем элементарной ячейки возрастает при увеличении x во всем интервале концентраций. Кривая зависимости $\sigma(x)$ имеет два максимума (рис. IV.3.6.20,а): первый отвечает верхней границе области существования ромбоэдрической фазы, а второй наблюдается в моноклинной фазе. (По данным [73] максимум проводимости приходится на $x = 0,2-0,3$.) Причины уменьшения ионной проводимости в ромбоэдрической фазе при увеличении концентрации потенциальных носителей заряда не ясны. Следует указать, что на температурных зависимостях электропроводности образцов в ромбоэдрической фазе наблюдается излом (при $T \sim 100^\circ\text{C}$) (рис. IV.3.6.17).

M = Sc³⁺. В системе LiTiP—Li₃Sc₂(PO₄)₃ ромбоэдрические твердые растворы существуют вплоть до $x = 0,4$ [48, 66, 73–75]. При дальнейшем увеличении скандия в кристаллической структуре нестехиометрических фаз возникают моноклинные искажения [73]. Максимальная проводимость соответ-

стствует $x = 0,3$ ($\sigma(300^\circ\text{C}) = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) (см. рис. IV.3.6.20,б), и на кривых $\sigma(T)$ наблюдаются изломы при $T \approx 100^\circ\text{C}$.

$M = \text{Fe}^{3+}$. Для системы $\text{LTiP} - \text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ромбоэдрические фазы переменного состава наблюдаются при $0 < x \leq 0,6$ [73]. Максимум проводимости отвечает $x = 0,4$ (см. рис. IV.3.6.20,б).

$M = \text{Ga}^{3+}$. Ромбоэдрические твердые растворы $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_x(\text{PO}_4)_3$ существуют до $x \leq 0,6$ [67, 73]. Однако на образцах с содержанием $x > 0,4$ обнаружены следы сверхструктуры.

Объем элементарных ячеек нестехиометрических фаз с $M = \text{Ga}$ (а также и с Fe) слабо возрастает в интервале концентраций их существования, что связано с небольшой разницей ионных радиусов замещаемого и замещающего ионов. Максимальное значение σ наблюдается по данным [67] при $x = 0,6$ и составляет $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C . В то же время авторы работы [73] отмечают максимум проводимости при $x = 0,3$ (см. рис. IV.3.6.20).

$M = \text{Cr}^{3+}$. Незначительное различие ионных радиусов Cr^{3+} и Ti^{4+} возможно и объясняет тот факт, что в системе $\text{LTiP} - \text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ромбоэдрическая симметрия твердых растворов сохраняется до $x \leq 0,8$ [68, 73]. Максимальное значение $\sigma(300^\circ\text{C}) = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ достигается при $x = 0,8$ (см. рис. IV.3.6.20 и табл. 14), а величина энергии активации $E_\tau = 0,32$ эВ незначительно варьируется во всем диапазоне концентраций x .

$M = \text{Al}^{3+}$. Для твердых растворов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ромбоэдрическая фаза сохраняется до $x \leq 0,4$ [63, 64, 73, 74, 76]. Объем элементарной ячейки твердых растворов уменьшается, что неудивительно, поскольку ионный радиус замещающего иона (Al^{3+}) меньше радиуса замещаемого (Ti^{4+}). Максимальное значение $\sigma = 9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C достигается при $x = 0,3$, а на зависимости $\sigma(T)$ наблюдается изменение энергии активации: от 0,35 до 0,20 эВ в низко- и высокотемпературных областях соответственно.

$M = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$. В квазибинарных системах $\text{LTiP} - \text{Li}_3(\text{Y}, \text{La}, \text{Lu})_2(\text{PO}_4)_3$ твердых растворов обнаружено не было [66, 73, 74], т.е. образцы представляли многофазные смеси. Тем не менее электропроводность материалов при комнатной температуре на два порядка выше электропроводности ЛТР (см. рис. IV.3.6.20,б и табл. 14).

Исследования систем на основе LTiP с M^{3+} показывают, что электропроводность образцов в существенной степени зависит от плотности образцов и характера междоузельных границ. С целью улучшения процесса спекания керамики были использованы различные наполнители, играющие роль "усадок": Li_2O , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Li_3PO_4 , Li_3BO_3 [63, 64, 73, 77]. Кроме того, при спекании керамики при повышенных температурах могло происходить "улетучивание" лития [63, 64], и этот эффект компенсировался добавлением в исходную смесь избытка лития. Особенно сильное изменение характеристик под действием литийсодержащих добавок было отмечено для "чистой" фазы LTiP . Основная причина увеличения проводимости обусловлена уменьшением пористости образцов и улучшением транспортных свойств межзеренных границ, где образуются аморфные слои литийпроводящих материалов. Однако авторы работы [47] считают, что в системах $\text{LTiP} - \text{соль лития}$ происходит процесс замещения ионов титана ионами лития с образованием нестехиометрической фазы $\text{Li}_{1+x}\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ и выделением небольшого количества второй фазы. Поэтому проводимость увеличивается главным образом за счет обычного механизма повышения концентрации носителей в твердом растворе.

Нестехиометрические твердые растворы $\text{Li}_{1+x}[(\square\text{Ti}_x)\text{Ti}_{2-x}](\text{PO}_4)_3$. Особенности кристаллического строения LTiP позволяют вводить в каркас избыточное количество ионов лития. Для поддержания электронейтральности кристалла необходимо компенсировать избыточный положительный заряд, что можно сделать либо введением иновалентных замещений (как описывалось выше), либо "убирая" катионы титана, т.е. создавая катионные вакансии по титану.

Как было показано, твердые растворы с вакансиями по титану, $\text{Li}_{1+x}[(\square\text{Ti}_x)\text{Ti}_{2-x}](\text{PO}_4)_3$, существуют в пределах $0 < x \leq 0,8$ [48].

Твердые растворы $Li_{1+x}Ti_{2-x}^{4+}Ti_x^{3+}(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 2$). Твердые растворы $Li_{1+x}Ti_2(PO_4)_3$ могут быть разделены [78–80] на три группы, относящиеся к разным концентрационным областям: при $0 \leq x \leq 0,50$ образуются твердые растворы с искаженной структурой $LiTi_2(PO_4)_3$, при $0,50 < x < 1,20$ — твердые растворы с ромбической симметрией (фаза II), пр. гр. $Pbca$ и при $1,20 \leq x \leq 2,0$ — нестехиометрические фазы III с ромбической симметрией, пр. гр. $Pbcp$ (см. табл. 10). Следует отметить, что в ромбических фазах изменяется тип упаковки четырехъядерных комплексов $2TiO_6-2PO_4$, как показано на рис. IV.3.6.21. Как видно, для фазы II (рис. IV.3.6.21, б), каркас состоит из двойных $[Ti_2(PO_4)_3]$ -блоков, которые сопрягаются по угловым кислородным атомам; для фазы III основной блок состоит из $[PO_4]$ -тетраэдра и группы $Ti_2(PO_4)_3$ (рис. IV.3.6.21, в).

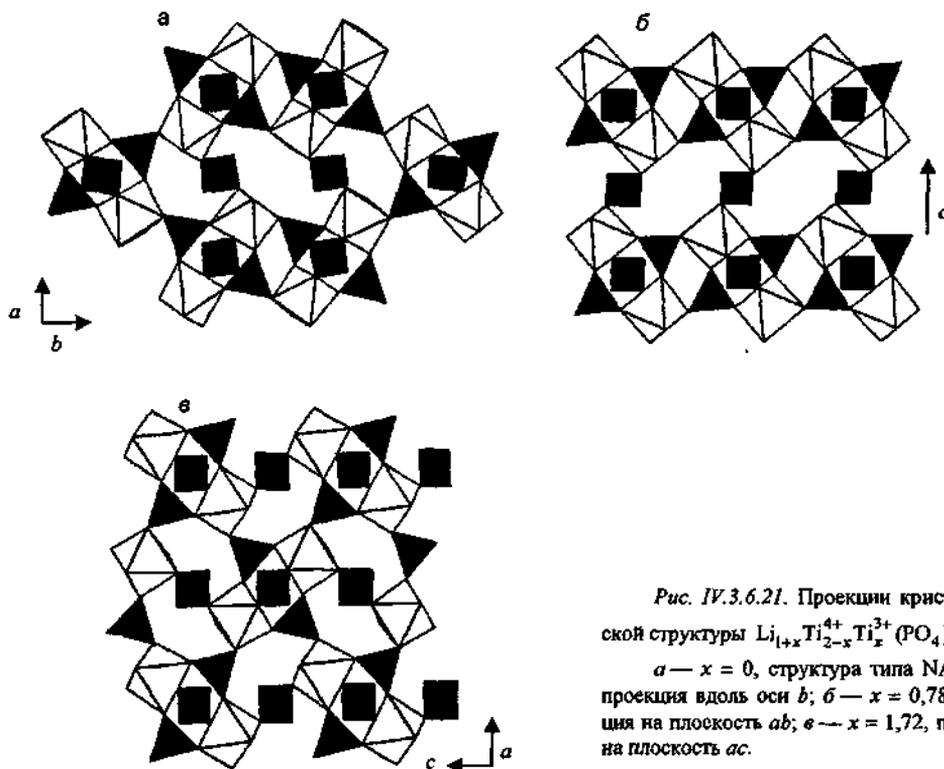


Рис. IV.3.6.21. Проекция кристаллической структуры $Li_{1+x}Ti_{2-x}^{4+}Ti_x^{3+}(PO_4)_3$ [80].

a — $x = 0$, структура типа NASICON, проекция вдоль оси b ; $б$ — $x = 0,78$, проекция на плоскость ab ; $в$ — $x = 1,72$, проекция на плоскость ac .

Температурные зависимости σ имеют различный вид для твердых растворов (рис. IV.3.6.22): при $x = 0,2, 0,3$ и $0,78$ графики $(\lg \sigma, 1/T)$ представляют из себя прямые линии в температурном интервале $25-400^\circ\text{C}$; при $x = 0,4$ и $0,5$ наблюдается изменение энергии активации проводимости около 180°C и при $x = 1,72$ — скачкообразное изменение σ в районе $140-190^\circ\text{C}$. Наивысшее значение $\sigma \approx 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 300°C) отвечает составу $Li_{1,4}Ti_{0,4}^{3+}(PO_4)_3$. Значительное падение σ для $Li_{1,78}Ti_2(PO_4)_3$ и $Li_{2,72}Ti_2(PO_4)_3$ связано с уменьшением концентрации “пустот” в структуре (при $x = 1,72$ все “большие” пустоты заняты ионами лития) и ухудшением “геометрии” каналов проводимости. Характеристики электропроводности приведены в табл. 11. Резкое изменение проводимости нестехиометри-

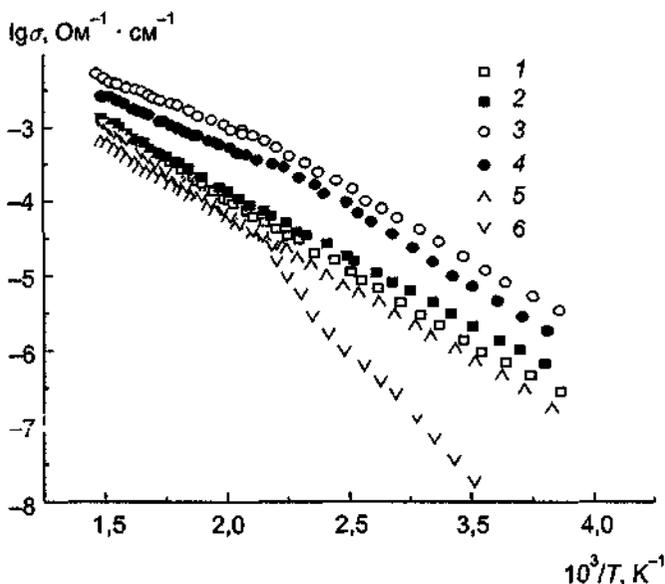


Рис. IV.3.6.22 Проводимость твердых растворов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ [80]
 1 — $x = 0,2$, 2 — $x = 0,3$,
 3 — $x = 0,4$, 4 — $x = 0,5$, 5 — $x = 0,78$, 6 — $x = 1,72$

ческой фазы $\text{Li}_{2,72}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ связано, по-видимому, с фазовым переходом, который проявляется на кривых ДТА при 158°C . Он обусловлен перераспределением ионов лития, так как никаких изменений дифрактограмм обнаружено не было.

Интеркалаты на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ При интеркаляции лития в LiTiP было показано [81], что однофазные твердые растворы $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ сохраняют ромбоэдрическую симметрию только в ограниченных областях $0 \leq x \leq 0,23$ и $1,72 \leq x \leq 2,0$. При других значениях x полученные продукты неоднородны. Хорошие характеристики интеркалирования (полная обратимость) указывают на топотактический характер протекающей реакции. Поскольку процесс интеркаляции/деинтеркаляции проходит на межфазной границе между электродом и электролитом, для увеличения эффективной границы были получены образцы пористой стеклокерамики на основе LiTiP [82, 83]. Микропористая керамика была создана в результате контролируемой кристаллизации стекол в псевдобинарной системе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с последующей “отмыжкой” $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ фазы. Пористость керамики составляла 45 об.%, средний диаметр пор — 60 нм и удельная поверхность — $30 \text{ м}^2/\text{г}$.

Образцы пористой стеклокерамики с литийпроводящим материалом $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0,3$ – $0,5$) были приготовлены [84] частичной кристаллизацией стекол в системе Li_2O — CaO — TiO_2 — Al_2O_3 — P_2O_5 с последующей специальной обработкой. Средний размер пор составлял 0,2 мкм, а площадь поверхности — $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Электропроводность материала (после кипячения в растворе LiNO_3) достигала $2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C . Полученные микропористые материалы обладали хорошими ионно-обменными свойствами [82–84].

Твердые растворы $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ В отличие от вышерассмотренных нестехиометрических фаз, где проводили замещение титана, возможно изменить (увеличить) концентрацию лития при гетероэвалентном замещении фосфора, т.е. $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+} + \text{Li}$ [73]. Образующиеся твердые растворы имеют ромбоэдрическую симметрию вплоть до $x = 0,3$. Ионная проводимость образцов резко возрастает при увеличении x и составляет $\sigma = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 25°C) при $x = 0,3$.

Твердые растворы с одновременным замещением ионов титана и фосфора, имеющие состав $\text{Li}_{1,7}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{ZO}_4)_x$ (где $Z = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$), были изучены в [85, 86].

Литий-гафниевый фосфат и твердые растворы на его основе. Литий-гафниевый фосфат имеет проводимость $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C [46–48, 87] (табл. 11, рис. IV.3.6.23) и структуру (пр. гр. $R\bar{3}c$) типа NASICON (см. табл. 10). Данные работ [47, 88] указывают на существование фазового перехода 1-го рода при $T \approx 258 \text{ K}$, с теплотой пере-

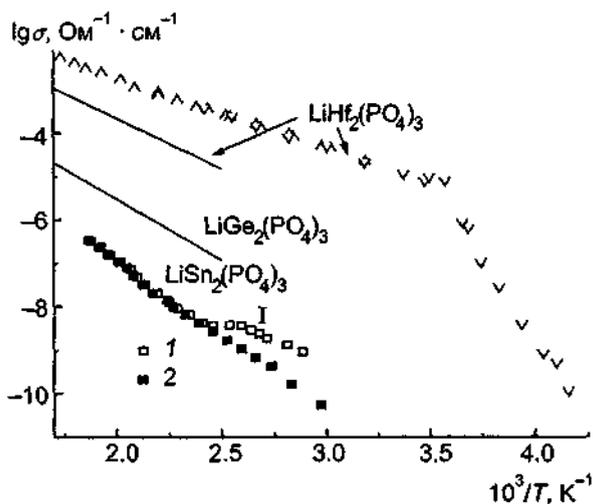


Рис IV 3 6 23 Температурные проводимости $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ (по данным [87, 88, 93]), $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (по данным [93]) и $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ (по данным [98])

1 — нагрев, 2 — охлаждение. При нагреве $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ моноклинная фаза (участок 1) переходит в ромбоэдрическую, которая "стабилизируется" при охлаждении.

хода 4,5 кДж/моль. В низкотемпературной фазе наблюдается триклинное искажение каркаса типа NASICON [89], и фазовый переход сопровождается изменением энергии активации ионной проводимости (от 1,39 эВ в низкотемпературной фазе до 0,33 эВ в высокотемпературной) спектров ЯМР для ^7Li и ^{31}P [88].

При замещении Hf^{4+} на пятивалентные ионы Ta^{5+} и Nb^{5+} происходят образование нестехиометрической фазы $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x^{5+}\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ и уменьшение концентрации ионов лития (которые являются переносчиками заряда), что влечет за собой и падение проводимости [46]. К аналогичному эффекту приводит и замещение типа $\text{Hf} + \text{Li} \rightarrow \text{Mg} + \text{Ta}$ [46]. В то же время замещение $\text{Hf}^{4+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ вызывает увеличение концентрации катионов лития и возрастание электропроводности (табл. 14) ромбоэдрических твердых растворов $\text{Li}_{1+x}\text{In}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) [48].

Литий-германиевый фосфат $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ и твердые растворы на его основе. Литий-германиевый фосфат был найден как продукт взаимодействия диоксида германия с расплавленным метафосфатом лития [90]. Ионная проводимость номинально чистого Li-Ge-фосфата невелика и составляет около $3 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре [91], $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C (рис IV.3.6.23) [93]. Кристаллы имеют ромбоэдрическую симметрию [91–93] (пр. гр. $R\bar{3}c$), параметры приведены в табл. 10.

Твердые растворы $\text{Li}_{1-x}\text{Ge}_{2-x}\text{M}_x^{3+}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) ромбической модификации существуют при $0 < x \leq 0,6$ и $0 < x \leq 0,5$ для Al и Cr соответственно [94]. Проводимость резко (более чем на 3 порядка) возрастает при допировании (табл. 14) и достигает максимального значения $\sigma \approx 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $x \sim 0,4$ и 300°C для хрома и $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для алюминия соответственно. Как видно из табл. 14, электропроводность фаз $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ меньше электропроводности материалов $\text{Li}_3\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$, однако при замещении четырехвалентного иона на алюминий ситуация изменяется на противоположную.

Более сложные твердые растворы состава $\text{Li}_{1+3x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_{2x}\text{P}_{3-2x}\text{O}_{12}$ были изучены в [95]. Однофазный продукт получен при $x \leq 0,3$, а максимальная проводимость $\sigma = 3,82 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C достигается при $x = 0,2$.

Литий-оловянный фосфат $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ Литий-оловянный фосфат впервые был получен в виде ромбоэдрической фазы со структурой типа NASICON [93, 96], однако затем была обнаружена новая, низкотемпературная α -фаза [97–99] (низкотемпературная фаза является

моноклинной с пр. гр. Сс или триклинной с пр. гр. $C\bar{1}$). Переход в высокотемпературную ромбоэдрическую фазу растянут по температуре (в интервале от 50 до 300°C по данным [93] и 100–200°C по данным [96]) и имеет черты мартенситного превращения [97]. Теплота перехода составляет 8 кДж/моль, и объем элементарной ячейки увеличивается при переходе на 1,17%. Температурная зависимость проводимости показана на рис. IV.3.6.23, из которого следует, что в результате нагрева моноклинная фаза переходит в ромбоэдрическую, которая может быть затем сохранена при охлаждении до 60°C. Как видно из рисунка, проводимость моноклинной модификации выше, чем для ромбической (в одном температурном диапазоне), а энергия активации ниже (см. табл. 11).

Таким образом, можно заметить, что в соединениях $LiM_2(PO_4)_3$ наличие больших катионов Sn, Hf приводит к структурным искажениям, понижающим симметрию кристалла (при комнатной температуре), при этом ионы P^{5+} будут находиться в трех различных позициях, как следует из ЯМР данных [100]. Ионы Li^+ находятся в 6b-позициях в ромбоэдрических фазах $LiGe_2(PO_4)_3$ и $LiTi_2(PO_4)_3$ и занимают 18e-позиции в низкотемпературных фазах $LiSn_2(PO_4)_3$ и $LiHf_2(PO_4)_3$.

Как отмечалось выше, при замене (Ti, Zr, Hf) на трехвалентные ионы (Cr, Fe, In) получаются непрерывные ряды твердых растворов. В [101] были изучены однофазные материалы состава $Li_2M^{4+}M^{3+}(PO_4)_3$ с орторомбической симметрией (пр. гр. Pbcа). Наибольшее значение $\sigma = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 300°C) наблюдалось для $Li_2TiIn(PO_4)_3$ (рис. IV.3.6.24).

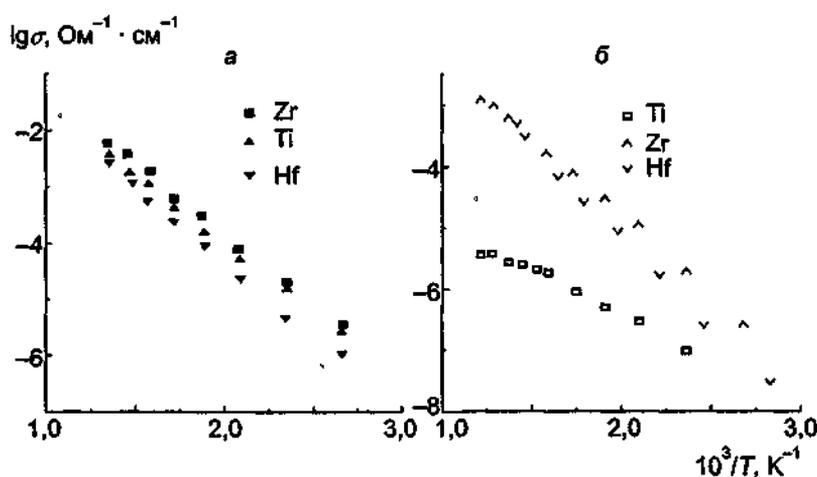


Рис. IV.3.6.24. Температурные зависимости проводимости $Li_2M^{4+}M^{3+}(PO_4)_3$ [101].
а — $Li_2M^{4+}Cr(PO_4)_3$; б — $Li_2M^{4+}In(PO_4)_3$.

Твердые растворы $LiA_xB_{2-x}(PO_4)_3$ ($A, B = Zr, Ge, Hf, Sn$). В заключение рассмотрим влияние замещения четырехвалентного иона жесткого каркаса на другой четырехвалентный катион. В результате такого замещения концентрация потенциально подвижных ионов лития не изменяется, однако, как показали исследования, проводимость образующихся твердых растворов меняется, как это видно из рис. IV.3.6.25.

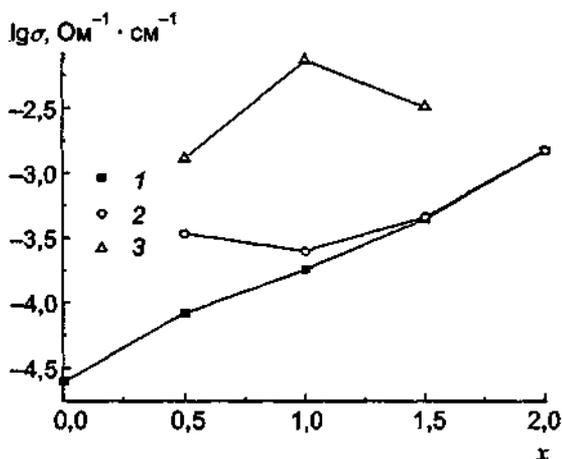


Рис IV 3 6 25 Концентрационные зависимости проводимости систем $\text{LiGe}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{LiSn}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{LiSn}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ (3) при $T = 300^\circ\text{C}$ (по данным [93])

Следует отметить, что при комнатной температуре в квазибинарной системе $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ — $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ однофазные твердые растворы $\text{LiZr}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ с орторомбической симметрией не представляют непрерывный ряд, а существуют лишь в областях $0 < x < 0,5$ и $1,5 < x < 2$ [48] (по данным [56] в области $0 < x < 0,25$ и $1,5 < x < 2$). Фазовый переход, который наблюдается в чистом литий-циркониевом фосфате при $T \sim 290^\circ\text{C}$, смещается в область низких температур (при $x = 0,25$ фазовое превращение происходит при 235°C [56]) и не наблюдается при $x > 0,25$. Кроме того, изменение энергии активации не так существенно (от 0,70 до 0,49 эВ), как в случае LZrP (от 0,84 до 0,43 эВ) [56]. Непрерывный ряд твердых растворов с ромбоэдрической симметрией был получен в системе $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ — $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ [47, 91]. Температура фазового перехода почти линейно изменяется с увеличением x в твердом растворе $\text{LiZr}_{2-x}\text{Hf}_x(\text{PO}_4)_3$ от 45°C для LZrP до -20°C для $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ [47]. Электропроводность быстро возрастает при изменении x от 0 до 0,3, а затем остается практически постоянной.

ЛИТЕРАТУРА

- Генкина Е А, Демьянец Л Н, Иванов-Шниц А К и др // Письма в Журн эксперим и теор физики 1983 Т 38, № 5 С 257
- Pintard-Screpel M, D'Yvoire F, Bretey E // Solid State Chem 1982 Proceedings / Eds R Metselaar, H J M Heijligers, J Schoonman Amsterdam, 1983 P 215
- D'Yvoire F, Pintard-Screpel M, Bretey E, De la Rochere M // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 851
- Быков А Б, Демьянец Л Н, Доронин С Н и др // Кристаллография 1987 Т 32, № 6 С 1515
- Вуков А В, Чиркин А Р, Демьянец Л Н и др // Solid State Ionics 1990 Vol 38, N 1 P 31
- Быков А Б, Демьянец Л Н, Доронин С Н и др // Рост кристаллов / Под ред Х С Багдасарова, Э Л Лубе М, 1988 Т 16 С 44
- Winand J - M, Derieux J // Europhys Lett 1989 Vol 8, N 5 P 447
- Иванов-Шниц А К, Тимофеева В А, Скумман Й // Электрохимия 1994 Т 30, № 7 С 955
- Иванов-Шниц А К, Schoonman J // Solid State Ionics 1996 Vol 91, N 1/2 P 93
- Воронков А А, Илюхин В В, Белов Н В // Кристаллография 1975 Т 20, № 3 С 556
- Илюхин В В, Воронков А Л, Трунов В К // Коорд химия 1981 Т 7, № 11 С 1603
- Верин И А, Генкина Е А, Максимов Б А и др // Кристаллография 1985 Т 30, № 4 С 677
- Максимов Б А, Мурадян Л А, Генкина Е А, Верин И А // Кристаллография 1986 Т 31, № 3 С 592
- Генкина Е А, Мурадян Л А, Максимов Б А // Там же С 595
- Максимов Б А, Мурадян Л А, Генкина Е А, Симонов В И // Докл АН СССР 1986 Т 288, № 3 С 634
- Кондратюк И П, Сирота М И, Максимов Б А и др // Кристаллография 1986 Т 31, № 3 С 488

- 17 Кондратов И П, Максимов Б А, Мурадян Л А // Докл АН СССР 1987 Т 292, № 6 С 1376
- 18 Генкина Е А, Мурадян Л А, Максимов Б А и др // Кристаллография 1987 Т 32, № 1 С 74
- 19 Sigaryov S E, Genkina E A, Maximov B A // Solid State Ionics 1990 Vol 37 P 261
- 20 Максимов Б А, Мурадян Л А, Быданов Н Н и др // Кристаллография 1991 Т 36, № 6 С 1431
- 21 Генкина Е А, Максимов Б А, Сызарев С Е, Верин И А // Кристаллография 1991 Т 36, № 3 С 637
- 22 Genkina E A, Maksimov B A, Sigaryov S E // Mat Sci Forum 1991 Vol 76 P 41
- 23 Tran Qui D, Hamdoune S // Acta Cryst 1987 Vol C43, N3 P 397
- 24 Сызарев С Е // Физ тв тела 1988 Т 30, № 5 С 1525
- 25 Naganovski Y K, Sigaryov S E // Solid State Ionics 1992 Vol 50, N1 P 1
- 26 Kravchenko V V, Sigaryov S E // J Mat Sci 1994 Vol 29, N22 P 6004
- 27 Иванов-Шниц А К // Электродика твердотельных систем / Под ред М В Перфильева Свердловск, 1991 С 70
- 28 Иванов-Шниц А К, Тимофеева В А // Кристаллография 1997 Т 42, № 3 С 481
- 29 Kravchenko V V, Michailov V I, Sigaryov S E // Solid State Ionics 1992 Vol 50, N1 P 19
- 30 Михайлов В И, Маврин Б Н, Иванов-Шниц А К, Сызарев С Е // Кристаллография 1992 Т 37, № 3 С 760
- 31 Орлюкас А С, Жукаускас А К, Иванов-Шниц А К и др // Лит физ сб 1989 Т 29, № 6 С 689
- 32 Orliukas A, Vaitekis R, Kezionis A, Aukselis S // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 158
- 33 Демьянец Л Н, Иванов-Шниц А К, Мельников О К, Чиркин А П // Физ тв тела 1985 Т 27, № 6 С 1913
- 34 Иванов-Шниц А К // Физ тв тела 1997 Т 39, № 1 С 83
- 35 Sigaryov S E // Solid State Commun 1990 Vol 75, N12 P 1005
- 36 Sigaryov S E // Mat Sci Eng 1992 Vol B13, N2 P 121
- 37 Vashman A A, Pronin I S, Sigaryov S E // Solid State Ionics 1992 Vol 58, N3/4 P 201
- 38 Pronin I S, Sigaryov S E, Vashman A A // Solid State Ionics 1990 Vol 38, N1 P 9
- 39 Pronin I S, Vashman A A, Sigaryov S E // Phys Rev B 1993 Vol 48, N22 P 16463
- 40 Sigaryov S E, Terziev V G // Phys Rev B 1993 Vol 48, N22 P 16252
- 41 Быков А Б, Перекалина Т М, Смирновская Е М и др // Журн экспер и теор физики 1985 Т 88, № 2 С 589
- 42 Lyubutin I S, Melnikov O K, Sigaryov S E, Terziev V G // Solid State Ionics 1988 Vol 31, N3 P 197
- 43 Сызарев С Е // Кристаллография 1992 Т 37, № 4 P 1055
- 44 Sigaryov S E, Terziev V G, Dormann J -L // Phys Rev B 1994 Vol 49, N9 P 6319
- 45 Suzuki T, Yoshida K, Uematsu K e a // Solid State Ionics 1997 Vol 104, N1 P 27
- 46 Taylor B E, English A D, Berzine T // Mat Res Bull 1977 Vol 12, N2 P 171
- 47 Kuwano J, Sato N, Kato M, Takano K // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt II P 332
- 48 Subramanian M A, Subramanian R, Clearfield A // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 562
- 49 Bary J, Perithus H, Colomban Ph // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 845
- 50 Perithus H, Colomban Ph // Mat Res Bull 1984 Vol 19 P 621
- 51 Pettit D, Colomban Ph, Collin G, Boilot J P // Mat Res Bull 1986 Vol 21, N3 P 365
- 52 Nomura K, Ikeda S, Ito K, Emaga H // Solid State Ionics 1993 Vol 61, N3 P 293
- 53 Basu B, Sundaram S K, Main H S, Paul A // Solid State Ionics 1986 Vol 21, N3 P 231
- 54 Casciola M, Costantino U, Merlini L e a // Solid State Ionics 1988 Vol 26, N3 P 229
- 55 Sudreau F, Pettit D, Boilot J P // J Solid State Chem 1989 Vol 83, N1 P 78
- 56 Casciola M, Costantino U, Krogh Andersen I G, Krogh Andersen E // Solid State Ionics 1990 Vol 37, N4 P 281
- 57 Pettit D, Sapoval B // Solid State Ionics 1986 Vol 21, N4 P 293
- 58 Chowdari B V R., Radhakrishnan K, Thomas K A, Subba Rao G V // Mat Res Bull 1989 Vol 24, N2 P 221
- 59 Takano K, Sato N, Kuwano J, Kato M // Denki Kagaku 1993 Vol 61, N7 P 751
- 60 Nomura K, Ikeda S, Ito K, Emaga H // Chem Lett. 1992 N10 P 1897
- 61 Li S -C, Lin Z -X // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 835
- 62 Paris M A, Martinez-Juarez A, Rojo J M, Sanz J // J Phys Cond Matter 1996 Vol 8, N29 P 5355
- 63 Ando Y, Hirose N, Kuwano J e a // Phosphorus Res Bull 1991 Vol 1 P 239
- 64 Ando Y, Hirose N, Kuwano J e a // Ceramics Today—Tomorrow's Ceramics / Ed P Vincenzini Amsterdam, 1991 P 2245
- 65 Yue Y, Pang W // J Mat. Sci Lett. 1990 Vol 9, N12 P 1392
- 66 Ado K, Saito Y, Asai T e a // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56, pt II P 723
- 67 Lin Z -X, Yu Ht -J, Li S -C, Tian S -B // Solid State Ionics 1986 Vol 8/19, pt II P 549
- 68 Lin Z -X, Yu Ht -J, Li S -C, Tian S -B // Solid State Ionics 1988 Vol 31, N2 P 91
- 69 Hamdoune S, Gondrand M, Tran Qui D // Mat Res Bull 1986 Vol 21 P 237
- 70 Hamdoune S, Tran Qui D, Schouler E J L // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 587
- 71 Tran Qui D, Hamdoune S, Soubeyroux J L, Prince E // J Solid State Chem 1988 Vol 72, N2 P 309
- 72 Li S -C, Lin Z -X // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 835
- 73 Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y e a // J Electrochem Soc 1990 Vol 137, N4 P 1023
- 74 Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y e a // J Electrochem Soc 1989 Vol 136, N2 P 590
- 75 Saito Y, Ado K, Kageyama H, Nakamura O // J Mat Sci Lett 1992 Vol 11, N12 P 888

- 76 Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y e a // Chem Lett 1991 P 1567
 77 Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y e a // Solid State Ionics 1991 Vol 47, N3/4 P 257
 78 Wang S, Hwu S-J // Chem Mat. 1992 Vol 4, N3 P 589
 79 Wang S, Hwu S-J // J Solid State Chem 1991 Vol 90, N2 P 377
 80 Wang B, Greenblatt M, Wang S, Hwu S-J // Chem Mat 1993 Vol 5, N1 P 23
 81 Delmas C, Nadiri A, Soubeyroux J L // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt II P 419
 82 Hosono H, Imai K, Abe Y // J Electrochem Soc 1993 Vol 140, N1 P L7
 83 Hosono H, Imai K, Abe Y // J Non-Cryst Solids 1993 Vol 162, N3 P 287
 84 Hosono H, Abe Y // J Amer Ceram Soc 1992 Vol 75, N10 P 2862
 85 Best A S, Newman P J, Nairn K M e a // 11th Int Conf Solid State Ionics Abstracts Honolulu, 1997 P C51
 86 Forsyth M, Wong S, Best A S // Ibid P C55
 87 Martinez-Juarez A, Iglesias J E, Rojo J M // Solid State Ionics 1996 Vol 91, N3 P 295
 88 Paris M A, Martinez-Juarez A, Iglesias J E e a // Chem Mat 1997 Vol 9, N6 P 1430
 89 Losilla E R, Azanda M A G, Martinez-Lara M, Bruque S // Chem Mat 1997 Vol 9, N7 P 1678
 90 Слободяник Н С, Назорный П Г, Жуковская Т И // Журн неорг химии 1981 Т 26, № 6 С 1555
 91 Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y e a // J Electrochem Soc 1993 Vol 140, N7 P 1827
 92 Alami M, Brochu R, Parent C, Le Flem G // C R Acad Sci Paris 1988 Vol 306, N19 Ser II P 349
 93 Winand J-M, Rulmond A, Tarte P // J Solid State Chem 1991 Vol 93, N2 P 341
 94 Li S-C, Cai J-Y, Lin Z-X // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt II P 1265
 95 Wang W, Chen J, Zhao J // Solid state ionics Materials and applications / Eds B V R Chowdari, S Chandra, S Singh, P C Srivastava. Singapore, 1992 P 369
 96 Perret R, Boudjaba A // C R Acad Sci Paris 1976 Vol C282 P 245
 97 Angenault J, Couturier J C, Souron J P e a // J Mat Sci Lett 1992 Vol 11, N24 P 1705
 98 Martinez-Juarez A, Rojo J M, Iglesias J E, Sanz J // Chem Mat 1995 Vol 7, N10 P 1857
 99 Iglesias J E, Sanz J, Martinez-Juarez A, Rojo J M // J Solid State Chem 1997 Vol 130, N2 P 322
 100 Sugantha M, Varadaraju U V // Solid State Ionics 1997 Vol 95, N3/4 P 201
 101 Paris M A, Sanz J // Phys Rev B 1997 Vol 55, N21 P 14270

Дополнительная литература

- 1 Gromov O G, Kunshina G B, Kuzmin A P Ionic conductivity of solid electrolytes of quasibinary system $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Ti}_3(\text{PO}_4)_3$ // Тез докл междунар конф "Стекла и твердые электролиты" СПб, 1999 С 128
 2 Wong S, Newman P J, Best S A e a. Towards elucidating microscopic structural changes in Li-ion conductors $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-y}\text{Al}_y(\text{PO}_4)_3$ and conductors $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-y}\text{Al}_y(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MO}_4)_x$ (M = V and Nb) X-ray and ^{27}Al and ^{31}P NMR studies // J Mat Chem 1998 Vol 8, N10 P 2199
 3 Catti M, Stramare S, Iblerson R Lithium location in NASICON-type Li^+ conductors by neutron diffraction I Triclinic $\alpha\text{-Li}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ // Solid State Ionics 1999 Vol 123 P 173
 4 Nuspi G, Takeuchi T, Weiß A e a Lithium ion migration pathways in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and related materials // J Appl Phys 1999 Vol 86, N10 P 5484
 5 Goni A, Lezama L, Morena N O e a Spectroscopic and magnetic properties of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ A two-sublattice ferrimagnet // Chem Mater 2000 Vol 12, N1 P 62
 6 Masquelier C, Wurm C, Rodriques-Carvajal J e a A powder neutron diffraction investigation of the two rhombohedral NASICON analogues $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ // Chem Mater 2000 Vol 12, N2 P 525
 7 Goni A, Lezama L, Morena N O e a Unexpected substitution in the $\text{Li}_{1-3x}\text{Fe}_x\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($0 < x < 0,15$) solid solution Weak ferromagnetic behaviour // J Mater Chem 2000 Vol 10, N2 P 423
 8 Вацман А А, Муравьев Ю Б, Ильин Е Г, Буслев Ю А Уменьшение энтропии активации движения катионов лития при суперионном фазовом переходе $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ по данным ЯМР ^{45}Sc // Докл РАН 1999 Т 365, № 6 С 777
 9 Ohkawa H, Yoshida K, Saito M e a Improvement of discharge capacity of $\text{F}_2(\text{SO}_4)_3$ -type $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by stabilizing high temperature orthorhombic phase at room temperature // Chem Lett 1999 N10 P 1017
 10 Bertermann R, Muller-Warmuth W Universality of NMR results in LISICON systems and other solid lithium conductors // Z Naturforsch 1998 Bd A53, N10/11 S 863

3.7. Li_2SO_4 и материалы на его основе: LiNaSO_4 , LiAgSO_4 , LiKSO_4 и $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_3$

Большая группа ионных проводников на основе сульфата лития активно изучалась шведскими исследователями Квистом и Лунденом [1–6]. Известно, что высокотемпературная кубическая (ГЦК) α -фаза Li_2SO_4 обладает заметной ионной проводимостью (около $1,0 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $T = 600^\circ\text{C}$), однако ниже температуры фазового перехода ($T \sim 575^\circ\text{C}$) в моноклинной β -модификации проводимость резко уменьшается (рис. IV.3.7.1) [1, 2, 7–9]. Помимо чистого сульфата лития был исследован еще ряд сульфатов со схожими характеристиками, поэтому разумно объединить их рассмотрение.

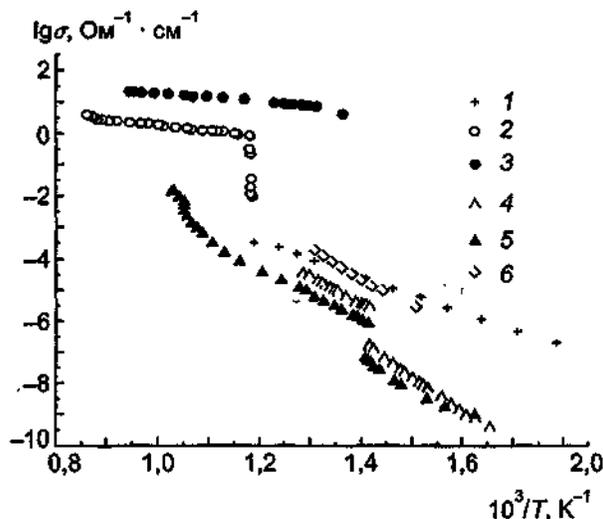


Рис. IV.3.7.1. Электропроводность литийпроводящих сульфатов.

1 — Li_2SO_4 (по данным [8]); 2 — Li_2SO_4 (по данным [7]); 3 — $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_3$ (по данным [4]); 4 — LiKSO_4 , монокристалл, $\sigma \parallel$ оси c (по данным [10]); 5 — LiKSO_4 , монокристалл, $\sigma \perp$ оси c (по данным [10]); 6 — LiNaSO_4 (по данным [24]).

Анализ фазовых диаграмм систем Li_2SO_4 — Na_2SO_4 , Li_2SO_4 — Ag_2SO_4 и Li_2SO_4 — ZnSO_4 указывает [4–6, 9] на существование нескольких высокотемпературных индивидуальных фаз: LiNaSO_4 (с решеткой ОЦК), LiAgSO_4 (ОЦК) и $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_3$ (не кубическая решетка). Они образуют твердые растворы в широком диапазоне концентраций и являются не только хорошими ионными проводниками (рис. IV.3.7.1, табл. 1), но и пластичными кристаллами. В системе Li_2SO_4 — K_2SO_4 существует двойной сульфат LiKSO_4 , для которого высокотемпературная модификация имеет гексагональную симметрию [10]. Следует подчеркнуть, что многие нестехиометрические фазы могут легко быть застабилизированы быстрым охлаждением, поэтому при сравнении характеристик образцов необходимо учитывать возможность закалки метастабильных фаз.

Отмеченные фазы наиболее интересны как ТЭЛ: их проводимость достигает $\sigma \sim 1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (при 600°C).

Для сравнения в табл. 1 и 2 приведены данные для иодистого серебра, типичного СИП. Обращает на себя внимание тот факт, что теплоты фазовых переходов существенно меньше соответствующих теплот плавления (этот эффект заметнее для сульфатов, чем для AgI). Отметим, что при затвердевании проводимость AgI несколько увеличивается, в то время как для сульфатов наблюдается небольшое уменьшение σ : на 22% для Li_2SO_4 , на 8% для LiNaSO_4 и на 5% для LiAgSO_4 [11, 12]. Энергия активации проводимости расплавленных сульфатов составляет приблизительно 0,25 эВ [11], т.е. меньше энергии активации кристал-

лических фаз. Для α - Li_2SO_4 был найден активационный объем миграции: в области температур 580–800°C ΔV изменялся от 0,5 до 0,6 $\text{см}^3/\text{моль}$ [13].

Таблица 1. Транспортные свойства высокотемпературных фаз литиевых сульфатов [3–6, 10] при 600°C

Тип решетки	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	E_{σ} , эВ	Тип иона	$D \cdot 10^5$, см ² /с	E_D , эВ	H_R	$Q_{\text{геор}}$, эВ
Li_2SO_4 , ГКЦ	1,07	0,43	Li^+	1,59	0,34	0,95	0,43
			Zn^{2+}	0,05	0,54		
			SO_4^{2-}	~0,0002	0,22		
LiNaSO_4 , ОЦК	1,25	0,44	Li^+	1,00	0,63	0,51	0,86
			Na^+	0,93	0,64		
LiAgSO_4 , ОЦК	1,52*	0,40	Li^+	1,03	0,52	0,42	0,72
			Ag^+	1,00	0,52		
$\text{Li}_{1,33}\text{Zn}_{0,33}\text{SO}_4$	1	0,36	Li^+	1,30	0,19	0,64	
			Zn^{2+}	0,14	0,28		
AgI , ОЦК	2,69*	0,11			0,12		

Примечание* — экстраполированные величины. E_D — энергия активации диффузии, H_R — коэффициент Хейвена, $Q_{\text{геор}}$ — энергия активации процесса реориентации SO_4 -групп.

Таблица 2. Температуры фазового перехода (T_p) и плавления (T_m), скрытые теплоты перехода (ΔH_p) и плавления (ΔH_m) [36]

Соединение	T_p , °C	ΔH_p , эВ	T_m , °C	ΔH_m , эВ
Li_2SO_4 , ГКЦ	577	0,258	860	0,094
LiNaSO_4	518	0,257	615	Мало
LiAgSO_4	437	—	572	0,036
$\text{Li}_{1,33}\text{Zn}_{0,33}\text{SO}_4$	482	0,263	579	Мало
AgI	147	0,65	555	0,52

В табл. 3 представлены результаты исследований [6, 11] диффузии катионов различного типа в рассматриваемых матрицах. Как видно из табл. 1 и 3, смешанные сульфаты имеют и смешанную (коионную) проводимость, обусловленную движением катионов Li^+ и M^{2+} . Более неожиданным и интересным является слабая зависимость диффузионных характеристик от размеров катионов. Такие результаты свидетельствуют в пользу особого типа механизма переноса — механизма “гребного колеса” (см. ниже).

Анализ спектров рамановского рассеяния позволил [14–16] определить энергии активации процессов реориентации сульфатных ионов: они превышают примерно на 25% энергии активации процесса диффузии (см. табл. 1), а характеристические времена переориентации составляют около 1 пс вблизи температур плавления.

При исследовании электромиграции [17], электропроводности [18] и самодиффузии [19] в Li_2SO_4 с разными изотопами было обнаружено, что более легкий изотоп подвижнее тяжелого, что свидетельствует в пользу перескокового механизма транспорта. Однако абсолютные величины изотопных эффектов указывают на коррелированное движение катионов.

Таблица 3. Коэффициенты (D) и энергии активации (E_D) диффузии разных ионов в матрице Li_2SO_4 (ГЦК), LiNaSO_4 (ОЦК) и LiAgSO_4 (ОЦК) при 600°C [6, 30]

Тип иона	Ионный радиус, Å	Li_2SO_4		LiNaSO_4		LiAgSO_4		$\text{Li}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$
		$D \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$	E_D , эВ	$D \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$	E_D , эВ	$D \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$	E_D , эВ	
Li^+	0,68	2,13	0,34	1,66	0,63	1,56	0,52	1,54
Na^+	0,97	2,02	0,31	1,62	0,64	1,02	0,38	
Ag^+	1,26	1,54	0,30	1,01	0,59	1,51	0,52	
K^+	1,33	1,44	0,19	0,92	0,9			
Rb^+	1,47	0,99	0,075					
Tl^+	1,47	1,22	0,19	0,64	0,68			
Mg^{2+}	0,66	0,067	0,59	0,22	0,72			
Zn^{2+}	0,74	0,077	0,54					
Cd^{2+}	0,97	0,23	0,43	0,23	0,34			
Ca^{2+}	0,99	0,21	0,46	0,13	0,54			
Pb^{2+}	1,20	0,47	0,32	0,53	0,16			
Al^{3+}	0,51	0,0029	0,67					
Tm^{3+}	0,87	0,0058	0,49					

Результаты рассмотренных экспериментальных исследований макроскопических свойств, а также ряд других [20–25] хорошо описываются в рамках модели кристалла, в которой многоатомные структурные единицы (SO_4^{2-} -группы) испытывают недостаток объема для свободного вращения и осуществляют квазивращательные движения (можно говорить о трехмерных торсионных колебаниях). Ясно, что такое вращательное движение сказывается и на подвижности катионов, находящихся между структурными группами [SO_4^{2-}].

Рентгено- и нейтронодифракционные порошковые эксперименты также указывают на сильную разупорядоченность кислородных ионов в решетке; такой результат нетрудно понять, если учитывать вращательные колебания сульфатных ионов.

В кубической гранецентрированной фазе Li_2SO_4 (пр. гр. $\text{Fm}3\text{m}$, $a = 7,7$ Å при 610°C) ионы лития занимают тетраэдрические позиции $\pm(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ в центрах граней, в то время как большие октаэдрические позиции пусты [26–28]. Сульфатная группа (как сферическая молекула) занимает октаэдрические позиции в вершинах куба. При частичном замещении лития на серебро катионы Ag^+ заселяют оба типа позиций [29], и проводимость кристалла увеличивается. В ОЦК-фазах LiNaSO_4 и LiAgSO_4 ионы лития находятся в тетраэдрических позициях, а (Na,Ag)-катионы — в октаэдрических [30].

Таблица 4. Кристаллографические данные α -фазы Li_2SO_4 (при 923 К) [31]

Ион	Заселенность	Координаты			\bar{u}^2 , Å
		x	y	z	
Li1	0,9	1/4	1/4	1/4	0,25
Li2	0,2	0	0	0	0,3
" SO_4^{2-} "	1	0	0	0	0,11

Примечание. \bar{u}^2 — среднеквадратичная амплитуда изотропных тепловых колебаний.

Более детальная информация о структуре Li_2SO_4 была получена в результате исследования монокристаллов [31]: оказалось, что примерно 90% ионов Li^+ занимают 8с-позиции, в

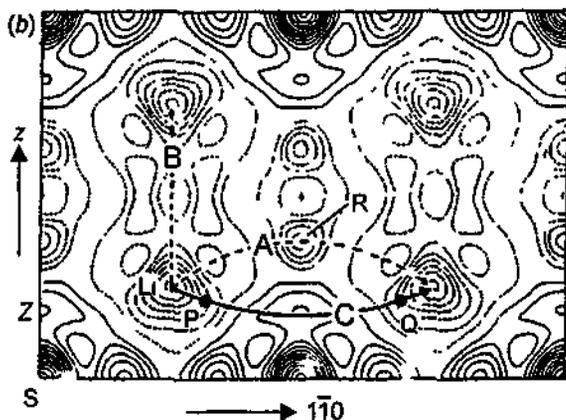


Рис IV 3 7 2 Фурье-синтез атомной плотности в плоскости (110)

то время как остальные 10% расположены вокруг SO_4^{2-} -ионов, т.е. как бы образуют внешнюю “оболочку” (табл. 4). На рис. IV.3.7.2 показан Фурье-синтез атомной плотности в плоскости (110); видны тетраэдрические искажения плотности ионов лития в 8с-позициях в направлениях к четырем ближайшим сульфатным ионам. Ион лития из позиции Р может прыгнуть через промежуточную позицию в “оболочке” в позицию Q. Такая траектория слегка искривлена, и ион проходит расстояние, немного более, чем $3,5 \text{ \AA}$ (т.е. кратчайшего расстояния между $1/4 \ 1/4 \ 1/4$) и $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$ позициями). Такая картина находит подтверждение в результатах МД-расчетов [32], низкочастотного рамановского [33] и диффузного нейтронного [34, 35] рассеяния.

Природа и механизм ионной проводимости высокотемпературной α -фазы Li_2SO_4 до сих пор не полностью установлены. Поскольку при плавлении проводимость меняется очень незначительно, то можно было бы предполагать, что ионы лития в твердой фазе также движутся по “жидкоподобному” механизму. Однако сравнение данных по проводимости и диффузии [1, 2] (см. табл. 1) указывает на кооперативный характер ионного транспорта. Поэтому был предложен так называемый механизм “гребного колеса” (ГК) [3–6, 36] (рис. IV.3.7.3). В этом случае важную роль играет вращение SO_4^{2-} -иона вокруг собственной оси, при этом катионы лития как бы “проталкиваются” между соседними сульфатными ионами.

Ключевой вопрос заключается в определении состояния SO_4^{2-} -групп: фиксированы ли они жестко в кристаллической решетке, возможно ли их небольшое вращение или они могут свободно вращаться?

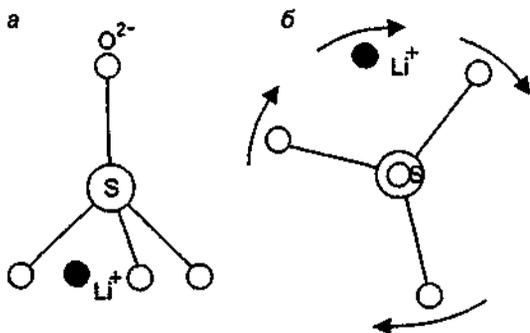


Рис IV 3 7 3 Схематический показ механизма «гребного колеса» для переноса иона Li^+

а — общий вид, б — вид сверху

Уже отмечалось, что прямые структурные исследования Li_2SO_4 указывают на ориентационное разупорядочение тетраэдров SO_4^{2-} : иными словами, вершины тетраэдров из-за колебательного вращения тетраэдров произвольным образом ориентированы по разным направлениям. Для LiKSO_4 из анализа спектров гиперрамановского рассеяния также следует [37], что миграция ионов лития вдоль оси c (в гексагональной высокотемпературной фазе) связана с вращением SO_4 -групп вокруг осей a и b , а движение Li^+ в плоскости ab определяет вращение $[\text{SO}_4]$ анионов вокруг оси c . МД-расчеты для LiKSO_4 [38] также свидетельствуют о вращении тетраэдрического сульфатного иона и связанных с этим вращением перескоках ионов лития. Высокая ионная подвижность ионов Li в LiKSO_4 отмечалась и в [39].

Однако до сих пор не ясно, оказывает ли вращение сульфатных ионов решающее воздействие на движение ионов лития: МД-расчеты [40, 41] позволяют рассматривать и простой прыжковый механизм проводимости. Ниже мы еще раз вернемся к обсуждению вопроса о ГК-механизме ионного транспорта, когда будут описываться характеристики литиевых фосфатов.

Системы с общей сульфатной группой $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—}M_m(\text{SO}_4)_n$ ($M = \text{Ag, Na, Ca, Hg, Y, La, Rb, Cs}$). Как известно [4–6], при низких температурах твердые растворы в системах $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—}M_m(\text{SO}_4)_n$ образуются в очень узких концентрационных областях. Однако проводимость двухфазных систем существенно выше проводимости чистых солей, т.е. мы имеем дело с композитными электролитами. В таких электролитах проводимость в большей степени определяется характеристиками межфазных областей. При затвердевании двухфазной системы образуются зерна разных фаз и чем меньше размер отдельных зерен, тем выше площадь межзеренной “фазы”. Наименьший размер отдельных кристаллитов получается для эвтектического состава, и для систем $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—HgSO}_4$ максимум проводимости отвечает составу эвтектики [42, 43] (рис. IV.3.7.4). В системе $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Ag}_2\text{SO}_4$ при $T < 688$ К нет промежуточных соединений, и проводимость двухфазной смеси выше проводимости отдельных компонент [44–47]. Электропроводность достигает величины $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 100°C) при добавлении к Li_2SO_4 не только Ag_2SO_4 , но и AgI [48]. В системе $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$ [42, 49, 50] минимальные значения σ имеют соединения Li_2SO_4 , LiNaSO_4 и Na_2SO_4 , а для промежуточных смесей свойственны более высокие значения σ . Небольшое возрастание проводимости отмечено в системах $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—La}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Y}_2(\text{SO}_4)_3$ [51, 52], $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Rb}_2\text{SO}_4$ [53], $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Cs}_2\text{SO}_4$ [53].

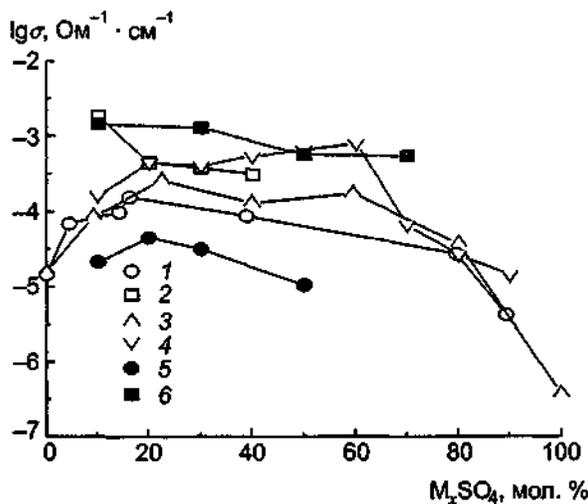


Рис. IV.3.7.4. Концентрационные зависимости проводимости материалов систем $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—}M_x\text{SO}_4$ при $T = 450^\circ\text{C}$.

1 — $M = \text{Ca}$ (по данным [43]); 2 — $M = \text{K}$ (по данным [42]); 3 — $M = \text{Mg}$ (по данным [43]); 4 — $M = \text{Na}$ (по данным [42]); 5 — $M = \text{Mg}$ (по данным [42]); 6 — $M = \text{Zn}$ (по данным [42]).

Системы с общим катионом: $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Li}_m\text{X}_m$ ($X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$). В системах $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—LiCl}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—LiBr}$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Li}_2\text{CO}_3$ взаимная растворимость (в твердой фазе) очень мала [54–56]. Проводимость двухфазных смесей выше проводимости отдельных компонент [57, 58], а в $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Li}_2\text{CO}_3$ максимум проводимости отчетливо проявляется для эвтектического состава [56, 59]. Добавка LiX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и Me_2SO_4 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) к эвтектическому составу $3\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—}2\text{Li}_2\text{CO}_3$ приводит к увеличению проводимости [59–62].

В системе $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Li}_2\text{WO}_4$ на концентрационной зависимости проводимости наблюдается максимум при 34 мол.% Li_2WO_4 (рис. IV.3.7.5), который отвечает эвтектическому составу [63–65].

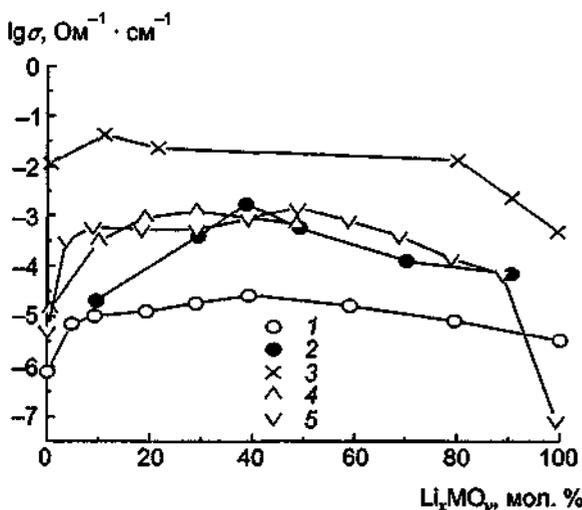


Рис. IV.3.7.5. Концентрационные зависимости проводимости литийпроводящих материалов в разных системах.

1 — $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Li}_2\text{CO}_3$ при 350°C (по данным [56]); 2 — $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Li}_2\text{CO}_3$ при 390°C (по данным [55]); 3 — $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Li}_2\text{WO}_4$ при 350°C (по данным [63]); 4 — $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Li}_3\text{PO}_4$ при 400°C (по данным [66]); 5 — $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Li}_3\text{PO}_4$ при 400°C (по данным [67]).

Проводимость двухфазных образцов системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Li}_3\text{PO}_4$ в очень сильной степени зависит от метода их приготовления [66, 67]. Электропроводность тройной системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—}m\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—}2m\text{Li}_3\text{VO}_4$ была изучена в [68].

Механизм ионной проводимости в литиевых сульфатах

Наряду с механизмом “гребного колеса” для объяснения транспортных процессов в литиевых сульфатах Секко предложил [69, 70] модель перколяционного типа, которая сводится фактически к обычному переносу ионов, т.е. обусловленному наличием дефектов. Секко считает, что механизм перколяционного типа действует и в кубических фазах Li_2SO_4 , LiNaSO_4 , LiAgSO_4 и в некубической фазе $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_3$ [71, 72]. В пользу своей модели он приводит данные по повышению проводимости в $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$ при замене группы SO_4^{2-} на более “тяжелую” группу WO_4^{2-} . При этом частота вращения ионов WO_4^{2-} уменьшается, что должно было бы приводить к падению проводимости в рамках модели ГК. Однако Секко использовал устаревшие и неверные экспериментальные данные, так как более тщательные измерения проводимости системы $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{—Li}_2\text{WO}_4$ (в диапазоне до 4 мол.% Li_2WO_4) указали на уменьшение проводимости твердых растворов [73]. В дискуссии Лунден отмечал [74–76], что на сегодня все имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют в пользу механизма ГК. Тем не менее отметим, что теоретические расчеты методами МД [77] и МК [78] позволяют предполагать одновременное действие различных механизмов в высокотемпературных кубических литий-сульфатных фазах. Так, например, в $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$ ионы лития в (0,25 0 0) позициях сильно коррелируются с вращением SO_4^{2-} -анионов. В то же время часть ионов лития, близких к тетраэдрическим

позициям (0,5 0 0), двигаются через эти позиции, когда в результате независимого действия вращения SO_4^{2-} и сильных тепловых колебаний атомов кислорода образуется "канал проводимости" (открываются "ворота"), т.е. реализуется перколяционный механизм переноса. В реальных системах, скорее всего, работают оба рассмотренных механизма.

По мнению Тэрнеберга и Мелландера [47], проводимость кристаллических фаз на основе $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$ может быть описана в рамках модели "свободного объема", обычно используемой для объяснения транспортных свойств аморфных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Kvist A, Lundén A // Z Naturforsch A. 1965 Bd 20a S 235
- 2 Kvist A // Z Naturforsch A. 1966 Bd 21a, N 4 S 487
- 3 Kvist A, Bengtzelius A // Fast ion transport in solids / Ed W van Gool Amsterdam, 1973 P 141
- 4 Lundén A // Materials for solid state batteries / Ed B V R Showdari, S Radhakrishna Singapore, 1986 P 149
- 5 Lundén A // Proc 3rd Intern Symp Solid State Physics at Kandy / Ed M A K L Dissanayake, K. Tenakone, O A Peruma Sri Lanka, 1991 P 1
- 6 Lundén A // Fast ion transport in solids Belgrate 2 Proc NATO Advanced Research Workshop / Ed B Scrocati Dordrecht, 1992 P 1
- 7 Полищук А Ф, Шурхал Т М, Ромащенко Н А // Укр хим журн 1973 Т 39, № 8 P 760
- 8 Deshpande V K, Singh K // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N 2 P 151
- 9 Pimenta M A, Echegui P, Gervais F, Afelard P // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 224
- 10 Lundén A, Bengtzelius A, Kaber R e a // Solid State Ionics 1988 Vol 9/10 P 89
- 11 Lundén A // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 163
- 12 Mellander B -E, Granelh B, Roos J // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 162
- 13 Mellander B -E, Lazarus D // Phys Rev B 1985 Vol 31, N 10 P 6801
- 14 Borjesson L, Torell L M // Proc Electrochem Soc 1986 Vol 86-1 (Molten Salts) P 21
- 15 Borjesson L, Torell L M // Phys Rev B 1985 Vol 32, N 4 P 2471
- 16 Borjesson L, Torell L M // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 582
- 17 Lundén A // Z Naturforsch 1962 Bd 17a S 142
- 18 Schroeder K, Kvist A // Z Naturforsch 1970 Bd 25a S 1365,
- 19 Bengtzelius A, Kvist A // Z Naturforsch 1969 Bd 24a. S 468
- 20 Aronsson R, Knappe H E G, Torell L M // Phys Lett 1979 Vol 73A, N 3 P 210
- 21 Aronsson R, Gunilla Knappe H E G, Torell L M // J Chem Phys 1982 Vol 77, N 2 P 677
- 22 Aronsson R, Torell L M // Phys Rev B 1987 Vol 36, N 9 P 4926
- 23 Борисов Б Ф, Краевский Т, Раджабов А К, Чарная Е В // Физ тв тела 1983 Т 35, № 1 С 241
- 24 Kanashiro T, Yamanishi T, Kishimoto Y e a. // J Phys Soc Japan 1994 Vol 63, N 9 P 3488
- 25 Suleiman B M, Gustavsson M, Karawacki E, Lundén A // J Phys D Appl Phys 1997 Vol 30, N 18 P 2553
- 26 Forland T, Krogh Moe J // Acta Chem Scand 1957 Vol 11, N 3 P 565
- 27 Aronsson R, Jansson B, Knappe H E G e a. // J Physique 1980 Coll C6 T 41 P C6-35
- 28 Nilsson L, Tofield B C, Thomas J O // J Phys C Solid State Phys 1980 Vol 13 P 6441
- 29 Nilsson L, Anderssen N H, Kjems J // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N 2 P 209
- 30 Nilsson L, Anderssen N H, Lundén A // Solid State Ionics 1989 Vol 34, N 2 P 111
- 31 Kaber R, Nilsson L, Andersen N H e a // J Phys Cond Matter 1992 Vol 4 P 1925
- 32 Impey R W, Klein M L, McDonald I R // J Phys C Solid State Phys 1984 Vol 17, N 22 P 3941
- 33 Aronsson R, Borjesson L, Torell L M // Phys Lett 1983 Vol 98A P 205
- 34 Aronsson R, Knappe M E G, Lundén A e a // Radiation Effects 1983 Vol 75 P 79
- 35 Sakuma T, Thomas J O // J Phys Soc Japan 1993 Vol 62, N 9 P 3127
- 36 Lundén A // Solid State Commun 1988 Vol 65, N 10 P 1237
- 37 Shim S, Tezuka Y, Sugarow A, Ishigame N // Phys Rev B 1991 Vol 44, N 21 P 11724
- 38 Chaplot S L, Rao K R // Bull Mat Sci 1985 Vol 7, N 1 P 31
- 39 Асфаров Ш, Борисов Б Ф, Краевский Т, Чарная Е Ф // Электрохимия 1992 Т 30, № 12 С 1826
- 40 Impey R W, Klein M L, McDonald I R // J Chem Phys 1985 Vol 82, N 10 P 4690
- 41 Babu C S, Tembe B L // Bull Electrochem 1990 Vol 6, N 8 P 728
- 42 Singh K, Deshpande V K // Solid State Ionics 1984 Vol 13, N 2 P 157
- 43 Dissanayake M A K L, Careem M A // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt II P 1093
- 44 Liu Q C, Wovell W L // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19 P 524
- 45 Singh K, Chandrayan V R, Deshpande V K // Solid State Ionics 1988 Vol 27, N 1/2 P 57

- 46 Singh K, Chandrayan V R // Bull Electrochem 1988 Vol 4, N 5 P 449
 47 Tärneberg R, Mellander B-E // Solid State Ionics 1997 Vol 98, N 3/4 P 175
 48 Chandrayan V R, Tejal A, Singh K // J Power Sources 1989 Vol 27, N 4 P 323
 49 Chaklanobis S, Shahi K, Syal R.K // Solid State Ionics 1990 Vol 44, N 2 P 107
 50 Wyayasekera C N, Mellander B-E // Radiation effects and defects in solids 1991 Vol 119/121 P 981
 51 Kimura N, Greenblatt M // Mat Res Bull 1984 Vol 19, N 12 P 1653
 52 Zhang C, Jing-kui L, Xian-tang Y // J Amer Ceram Soc 1988 Vol 71, N 10 P C-436
 53 Понущук А Ф, Шурхал Т М, Ромашченко Н А // Укр физ журн 1972 Т 38 С 731
 54 Lundén A, Mellander B-E, Bengtzelius A e a. // Solid State Ionics 1987 Vol 18/19, pt. 1 P 514
 55 Lundén A // Solid State Ionics 1987 Vol 25, N 2/3 P 231
 56 Dissanayake M A K L, Mellander B-E // Solid State Ionics 1986 Vol 2, N 4 P 279
 57 Tilak A V N, Umar M, Shahi K // Solid State Ionics 1987 Vol 24, N 2 P 121
 58 Deshpande V K, Singh K // J Power Sources 1983 Vol 10, N 2 P 191
 59 Deshpande V K, Singh K // Solid State Ionics 1983 Vol 8, N 4 P 319
 60 Chowdari B V R, Akhter S K // J Power Sources 1988 Vol 22, N 1 P 21
 61 Singh K, Bhoga S S // Solid State Ionics 1990 Vol 39, N 3/4 P 205
 62 Singh K, Bhoga S S // J Solid State Chem 1992 Vol 97, N 1 P 141
 63 Campbell A S, MacDonald K G, Secco E A // J Solid State Chem 1989 Vol 81, N 1 P 65
 64 Dissanayake M A K L, Careem M A, Bandaranayake P W S K, Wyayasekera C N // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 23
 65 Lundén A, Dissanayake M A K L // J Solid State Chem 1991 Vol 90, N 2 P 179
 66 Touboul M, Sephar N, Quarton M // Solid State Ionics 1990 Vol 38, N 3/4 P 225
 67 Wyayasekera C N, Mellander B-E // Solid State Ionics 1991 Vol. 45, N 3/4 P 293
 68 Lal H B, Gaur K, Pathak A J // J Mat. Sci 1990 Vol 25, N 8 P 3683
 69 Gundusharma U M, MacLean C, Secco E A // Solid State Commun 1986 Vol 57, N 7 P 479
 70 Secco E A // Solid State Commun 1988 Vol 66, N 9 P 921
 71 Secco E A // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 168
 72 Secco E A // J Solid State Chem 1992 Vol 96, N 2 P 366
 73 Dissanayake M A K L, Careem M A, Bandaranayake P W S K, Wyayasekera C N // Solid State Ionics 1991 Vol 48, N 3/4 P 277
 74 Andersen N H, Bandaranayake P W S K, Careem M A e a. // Solid State Ionics 1992 Vol 57, N 3/4 P 203
 75 Lundén A // Solid State Ionics 1994 Vol 68, N 1 P 77
 76 Lundén A // Solid State Ionics 1995 Vol 76, N 3/4 P 249
 77 Babu C S Tembe B L // Chem Phys Lett. 1992 Vol 194, N 4/6 P 351
 78 Karlsson L, McGreevy R.L // Solid State Ionics 1995 Vol 76, N 3/4 P 301

3.8. Материалы типа “LiLnTiO₃” с перовскитоподобной структурой

Как известно, многие материалы на основе титанатов редкоземельных элементов имеют перовскитоподобную структуру [1]. Химическая формула идеального перовскита может быть записана в виде ABO₃, где А — “крупный” катион (см. ниже), В — “малый” катион и О — кислород, а его кристаллическая структура имеет кубическую симметрию (пр гр. Pm3m), как показано на рис IV.3 8.1. Катионы А занимают все позиции в кубооктаэдрических пус-

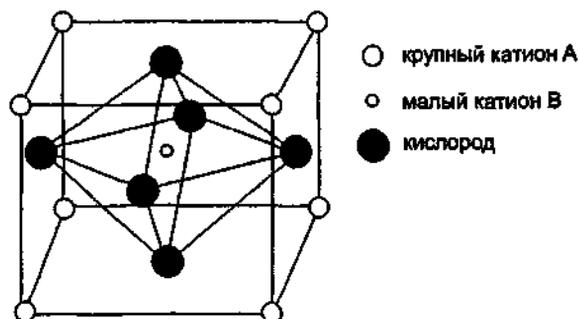


Рис IV 3 8 1 Кристаллическая структура идеального перовскита ABO₃

татах, поэтому ионный перенос невозможен: для его обеспечения необходимо "разупорядочить" А-подрешетку, т.е. создать вакансии. Такие вакансии реализуются в катиондефицитных перовскитах, общая формула которых представляется в виде $A_{1-x}BO_3$ ($0 < x < 1$). Для миграции необходимо на часть вакансий в А-позициях ввести катионы небольшого размера, так как катионы А обычно слишком велики для их возможного перескока по вакансиям. Такими мобильными "частичками" служат чаще всего катионы Li^+ и Na^+ . Но в этом случае для сохранения электронейтральности соединения в целом необходимо осуществлять различные замещения. Можно выделить несколько основных групп материалов, взяв в качестве базового соединения наиболее изученные твердые растворы на основе $(La_{2/3-x}Li_{1/3x})TiO_3$ [2-8]:

- 1) замещение А-позиций разными лантаноидными атомами: Pr, Nd, Sm (например, $(Ln_{1/2}Li_{1/2})TiO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) [5, 9]);
- 2) частичное или полное замещение ионов Li^+ в А-позициях на ионы Na^+ , K^+ и т.п. (например, $(La_{1/2}Li_{1/2})_{1-x}M_xTiO_3$, где $M = Li_{1/2}---Na_{1/2}$ [5, 7-10]);
- 3) частичное замещение щелочных ионов в А-позициях на ионы Ba или Sr (например, $(La_{1/2}Li_{1/2})_{1-x}M_xTiO_3$, где $M = Sr, Ba$ [7-10]);
- 4) частичное замещение ионов Ti^{4+} в В-позициях на ионы M^{4+} ($M = Sn, Zr, Mп, Ge$) (например, $Li_{0.5}La_{0.5}Ti_{1-x}M_xO_3$ [11]);
- 5) частичное или полное замещение ионов Ti^{4+} в В-позициях на ионы Nb^{5+} , Ta^{5+} (например, $Li_xLn_{1/3}Nb_{1-x}Ti_xO_3$ [12]);
- 6) полное замещение ионов Ti^{4+} в В-позициях на группу $(Mg_{1/2}W_{1/2})$ (например, $(Li_{3x}La_{2/3-x})(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ [7]).

Все указанные замещения приводят к изменению (иногда существенному) электропроводности; температурные зависимости некоторых составов приведены на рис. IV.3.8.2.

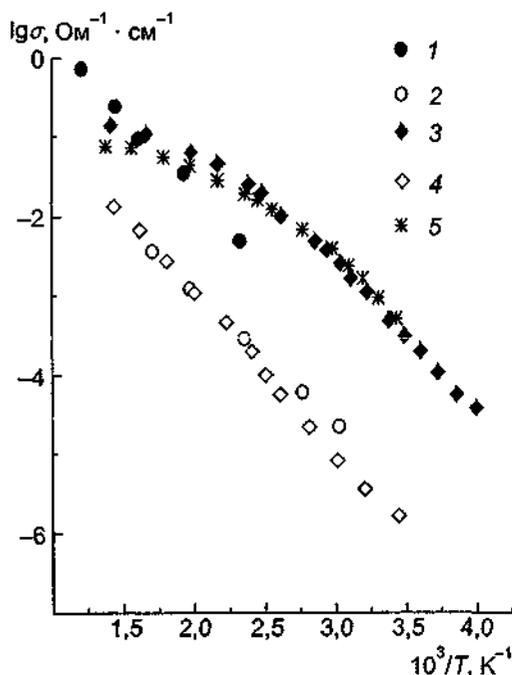
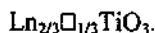


Рис IV 3 8 2 Электропроводность Li-проводящих твердых растворов с перовскитоподобной структурой

1 — $La_{0.58}Li_{0.25}TiO_3$ (по данным [4]), 2 — $La_{0.33}Li_{0.1}Nb_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ (по данным [12]), 3 — $La_{0.5}Li_{0.34}Ti_{0.94}O_3$ (по данным [7]), 4 — $(La_{0.63}Li_{0.1})(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ (по данным [7]), 5 — $Sr_{0.5}Li_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (по данным [10])

Как уже отмечалось, наиболее изученными являются твердые растворы на основе $\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3$, т.е. материалы, в которых вакантными остается одна треть Ln-позиций и структурная формула которых может быть записана в виде



Первая координационная сфера катионов А (а также вакансий и ионов-заместителей) представляет собой кубооктаэдр, образованный кислородными анионами; общая грань, связывающая кислородные полиэдры, — квадрат (рис. IV.3.8.3). Именно через эту грань (“окно проводимости”) подвижные ионы переходят из одной А-позиции на другую. Все изученные твердые растворы имеют структуру слегка искаженного перовскита.

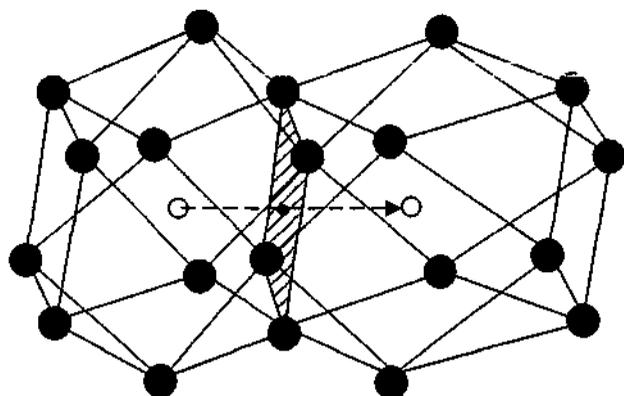


Рис IV 3 8 3 Структурный механизм переноса иона Li

По данным Инагумы с соавторами [13], кристаллы $\text{Li}_{0,27}\text{La}_{0,59}\text{TiO}_3$ имеют ромбическую симметрию, причем параметры $a = 3,8801 \text{ \AA}$ и $b = 3,8723 \text{ \AA}$ различаются незначительно, а параметр $c = 7,7747 \text{ \AA}$ получается удвоением стороны куба идеального перовскита (рис. IV.3.8.4). Такой результат является следствием существенно различной заселенности чередующихся слоев La1 и La2 (отметим, что у составов, основанных на $\text{Ln}_{1/3}\text{NbO}_3$, половина слоев Ln полностью вакантна, а вторая половина заселена на 2/3 [13]). Кроме того, ионы Ti немного сдвинуты из симметричной позиции в TiO_6 -октаэдре. В [14, 15] для твердых растворов $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x)\text{TiO}_3$ ($0,06 < x < 0,14$) найдена тетрагональная симметрия (пр. гр. $P4/mmm$), т.е. $a = b$ и $c \approx 2a$. Было установлено [14], что параметр a слабо зависит от x , а параметр c уменьшается при понижении концентрации внедренных атомов лития. Белоус с соавторами [5, 8] указывал на изменение симметрии кристаллов от тетрагональной к ромбической при уменьшении x .

Такое расхождение результатов разных авторов обусловлено, во-первых, отсутствием монокристалльных структурных исследований, а во-вторых, сложностью фазовой диаграммы систем на основе $\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3$. По данным Моралеса и Веста [16], в системе $\text{Pr}_{0,5+x}\text{Li}_{0,5-3x}\text{TiO}_3$ существуют три сходных по структуре фазы, причем переходы между ними очень “размыты”. Было отмечено наличие двух высокотемпературных (с нижней границей $\approx 1000^\circ\text{C}$) и одной низкотемпературной фазы. Одна из высокотемпературных фаз является кубической и изоструктурна идеальному перовскиту, другая — ромбически искаженный перовскит; низкотемпературная фаза — тетрагональная. Высокотемпературные фазы после закалки могут существовать и при комнатной температуре. Поэтому не исключено, что различные авторы исследовали образцы с разными фазами (точнее, с неодинаковым содержанием различных фаз, в том числе и метастабильных).

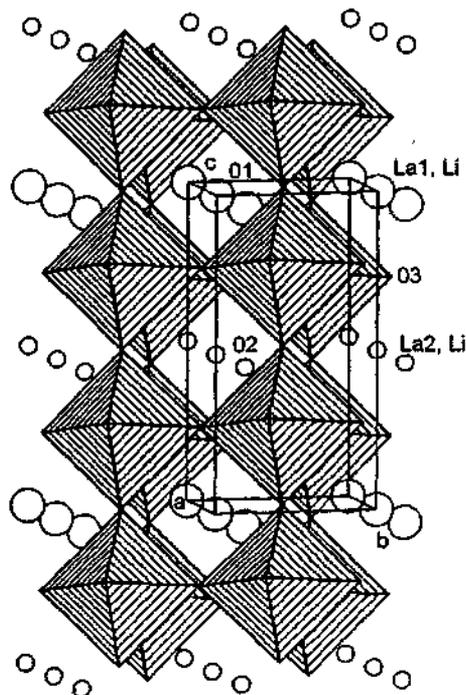


Рис IV.3.8.4. Кристаллическая структура искаженного перовскита $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ с ромбической симметрией.

○ — La, Li или вакансии в позициях (0 0 0); ◐ — La, Li или вакансии в позициях (0 0 1/2).

Для исследования физико-химических характеристик применяли как поли-, так и монокристаллические образцы [13, 17] перовскитоподобных материалов. Поликристаллические образцы получали с помощью стандартной процедуры твердофазного синтеза из оксидов [4, 16] или методом осаждения из растворов [5]. Для осаждения использовали растворы $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 , карбонаты щелочных металлов. Осадителем служила смесь водных растворов NH_4OH и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

В качестве исходных веществ для выращивания монокристаллов применялись [17] реактивы La_2O_3 , Li_2CO_3 , TiO_2 , которые перемешивались в агатовой шаровой мельнице с добавлением ацетона. Шихта отжигалась при температуре 1000°C в течение 6 ч, затем из полученного порошка прессовались керамические стержни длиной 110 мм и диаметром 6 мм. Стержни, отожженные при 1180°C в течение 20 ч, использовались для выращивания кристаллов методом зонной плавки. Нагревательным элементом служила ксеноновая лампа мощностью 3 кВт; фокусировка греющих лучей на расплавленной зоне осуществлялась двумя параболическими зеркалами. Монокристаллические були (скорость роста составляла 5 мм/ч) длиной 20–30 мм состояли из отдельных разориентированных кристаллических блоков размерами около $3 \times 4 \times 5$ мм, которые и подвергались исследованию.

Следует отметить, что поскольку синтез образцов происходит при достаточно высоких температурах (выше 1150°C), это зачастую приводит к неконтролируемому улетучиванию Li, т.е. к отклонению состава синтезированных материалов от состава исходной шихты. Поэтому к сравнению и интерпретации концентрационных зависимостей твердых растворов (особенно изготовленных разными авторами) нужно подходить очень аккуратно.

Наиболее высокие значения электропроводности получены для фаз на основе $\text{Lp}_{2/3}\text{TiO}_3$ [18, 19]. Кувано с соавторами [18] показали, что для повышения электропроводности керамические образцы $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{P}_{1/3-2x}\text{TiO}_3$, синтезируемые при 1350°C , необходимо подвергнуть закалке в жидком азоте. Кубический перовскит (с разупорядоченным расположением А-позиций) переходит в тетрагональную модификацию (с упорядоченным расположением обогащенными La- и Li-вакансиями слоями) в результате отжига при 800°C в течение 3 дней. Максимальная величина $\sigma(25^\circ\text{C}) = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $3x = 0,36$ найдена для ра-

зупорядоченной фазы, в то время как для более упорядоченной тетрагональной модификации $\sigma_{\max}(25^\circ\text{C}) = 6,88 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. IV.3.8.5).

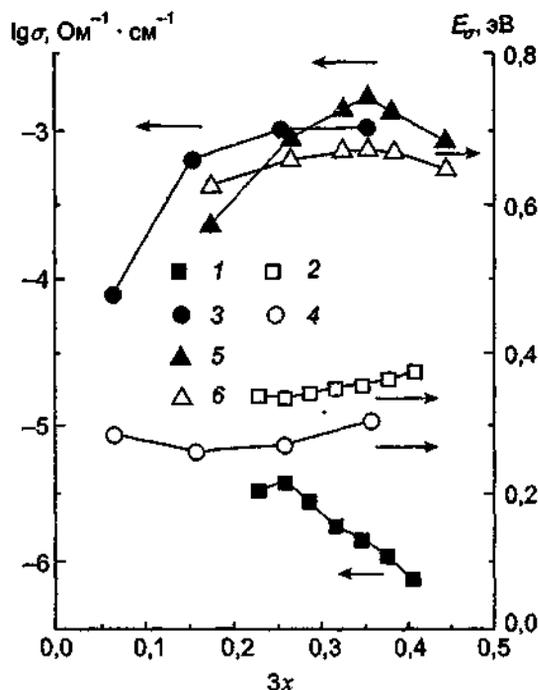


Рис IV.3.8.5. Концентрационные зависимости электрофизических параметров твердых растворов с перовскитоподобной структурой.

1, 2 — $\text{Pr}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3}\text{TiO}_3$ (по данным [16]); 3, 4 — $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3}\text{TiO}_3$ (по данным [7]); 5, 6 — $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3}\text{TiO}_3$ (5 — закаленные, 6 — отожженные образцы) (по данным [18]).

На рис. IV.3.8.5 показаны концентрационные зависимости σ твердых растворов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3}\text{TiO}_3$ [7] и $\text{Pr}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3}\text{TiO}_3$ [16]. Зависимость $\sigma(x)$ — перевернутая парабола — совпадает с теоретической кривой в предположении, что проводимость пропорциональна концентрации ионов Li и их подвижности, которая, в свою очередь, является функцией числа вакансий, необходимых для миграции лития. Поскольку структурная формула твердых растворов может быть записана в виде $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_3$, то

$$\sigma \sim 3x(1/3-2x) = -2/3(3x-1/4)^2 + 1/24. \quad (1)$$

Таким образом, из (1) следует, что максимум σ должен быть при содержании лития $3x = 0,25$, что и наблюдается в близких пределах при эксперименте (см. выше, а также рис. IV.3.8.5): при 25°C $\sigma_{\max} = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $3x = 0,31$ [16]. По данным [3] лучшая проводимость $\sigma(25^\circ\text{C}) = 7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ отмечается для состава с $3x = 0,25$.

Измерения σ монокристаллов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3}\text{TiO}_3$ были проведены как для произвольного направления [17], так и в направлениях параллельно и перпендикулярно оси c (для кристаллов с $x \approx 0,09$) [13]. Для произвольно ориентированного образца величина σ составляет $4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 25°C) [17]. Хотя кристалл имеет ромбическую симметрию, различие σ вдоль и перпендикулярно оси c невелико: $\sigma(\parallel c) = 5,8 \cdot 10^{-4}$ и $\sigma(\perp c) = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 25°C). Также мало отличаются и величины энергии активации проводимости: $E_{\sigma T} = 0,36$ и $0,35$ эВ при измерениях перпендикулярно и параллельно оси c соответственно [13].

В работах [4, 5, 9, 20] были осуществлены замещения La на другие лантаноиды; результаты исследований электропроводности приведены в табл. 1. Из них видно, что прово-

димось резко падает с уменьшением ионного радиуса лантаноида и соответственно параметров ячейки. Это приводит, в свою очередь, к уменьшению размеров "окон проводимости", через которые осуществляются перескоки ионов лития. Такой вывод подтверждают и результаты изучения влияния давления на проводимость твердого раствора $\text{La}_{0,52}\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_{2,96}$ [21], приведенные на рис. IV.3.8.6. С ростом давления (а следовательно, и с уменьшением параметров ячейки) проводимость падает, а энергия активации монотонно возрастает от 0,31 (при нормальном атмосферном давлении) до 0,33 эВ (при 1,0 ГПа). Авторы [21] отмечают, что качественно наблюдаемое поведение σ совпадает с результатами, полученными при замещении La на лантаноиды меньшего размера. Тем не менее степень влияния давления существенно меньше, чем влияния замещений. Величина активационного объема составляет $\Delta V = 1,6-1,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ во всем исследованном интервале температур от 238 до 294 К. Положительный знак ΔV означает, что ионы Li^+ при своем перемещении "расталкивают" кислородные атомы, составляющие "окно проводимости".

При замещении Li^+ на более крупные катионы Na^+ происходит резкое уменьшение проводимости [7]: для соединений $[(\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5})_{1-x}(\text{La}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_x]\text{TiO}_3$ она падает на порядок при изменении x от 0 до 0,25. Для $x = 0,5$ величина σ составляла менее $10^{-9} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (при комнатной температуре). Такое резкое снижение σ объясняется влиянием геометрического фактора, т.е. крупные катионы натрия "закрывают" каналы миграции лития.

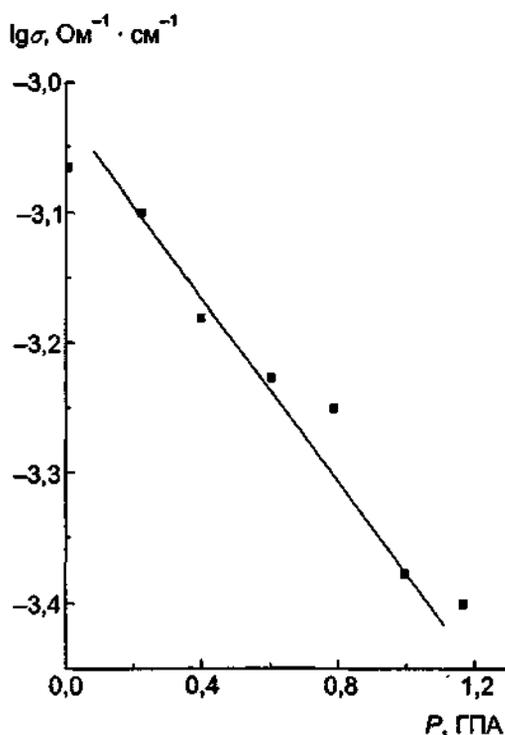


Рис. IV.3.8.6. Влияние давления на электропроводность $\text{La}_{0,52}\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_{2,96}$ при $T = 21^\circ\text{C}$ (по данным [20]).

Таблица 1. Электрофизические характеристики ряда твердых растворов [4, 5, 9]

Состав	$r_{\text{Лв}}, \text{Å}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$E_a, \text{эВ}$
$\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{TiO}_{2,94}$	1,36	$7 \cdot 10^{-3}$ (300 K)	0,364
$\text{La}_{0,59}\text{Li}_{0,25}\text{TiO}_3$	1,36	$6 \cdot 10^{-3}$ (435 K)	
$\text{Pr}_{0,56}\text{Li}_{0,34}\text{TiO}_{3,01}$		$1 \cdot 10^{-6}$ (300 K)	0,472
$\text{Nd}_{0,55}\text{Li}_{0,34}\text{TiO}_3$	1,27	$8 \cdot 10^{-8}$ (300 K)	0,534
$\text{Nd}_{0,59}\text{Li}_{0,25}\text{TiO}_3$	1,27	$1,5 \cdot 10^{-4}$ (435 K)	
$\text{Sm}_{0,52}\text{Li}_{0,38}\text{TiO}_{2,97}$	0,958	$1 \cdot 10^{-7}$ (400 K)	0,64
$\text{Gd}_{0,59}\text{Li}_{0,25}\text{TiO}_3$		$< 2 \cdot 10^{-5}$ (435 K)	
$\text{Ho}_{0,59}\text{Li}_{0,25}\text{TiO}_3$		$< 2 \cdot 10^{-5}$ (435 K)	

Описанные выше результаты по влиянию различных замещений на транспортные свойства перовскитоподобных материалов позволяют предположить, что для пары Li—La еще не достигнуто оптимальное соотношение ($\Delta V > 0$), однако ион лития является самым малым щелочным катионом, а

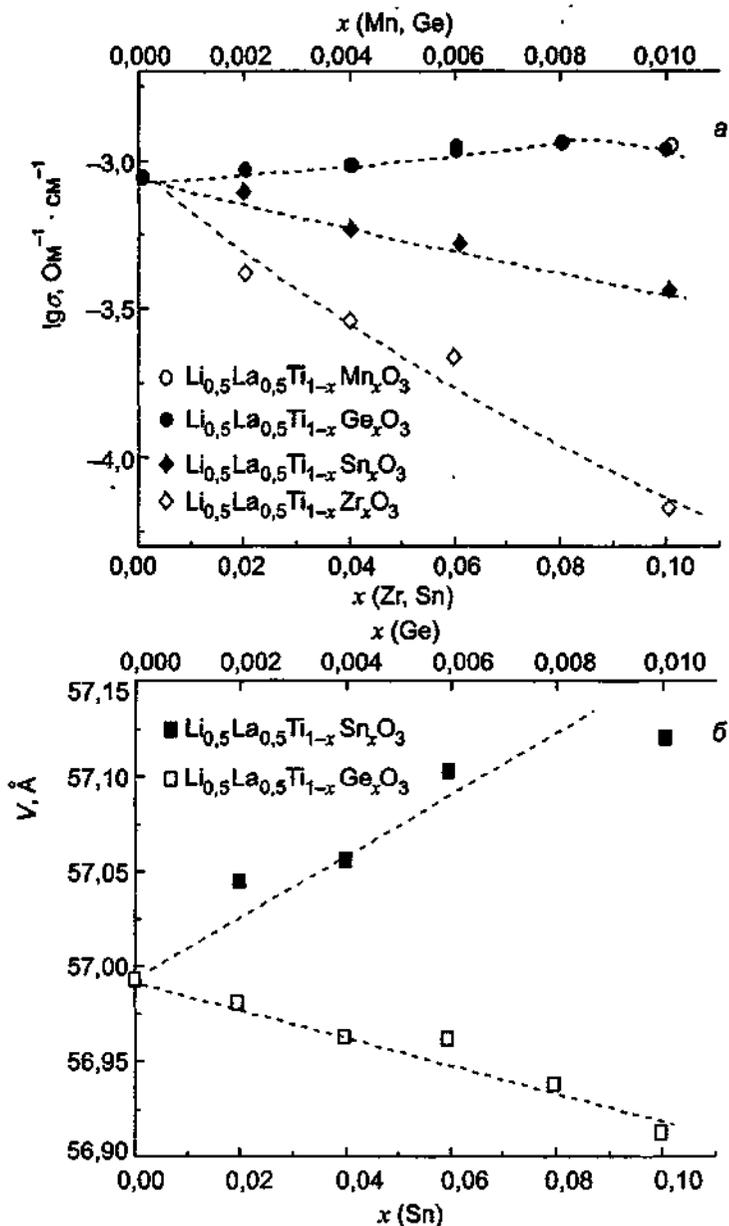


Рис IV.3.87 Концентрационные зависимости проводимости (а) и свободного объема (б) для твердых растворов $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (по данным [11])

лантан — самым большим трехвалентным катионом, поэтому дальнейшее улучшение размерного фактора возможно только за счет гетеровалентных замещений: например La частично замещался на Sr или Ba [7]. Эти катионы обладают большим ионным радиусом, чем La 12-кратной координации: $r(\text{La}) = 1,36 \text{ \AA}$, $r(\text{Sr}) = 1,44 \text{ \AA}$ и $r(\text{Ba}) = 1,61 \text{ \AA}$. Общая формула полученных растворов может быть представлена в виде $[(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})_{1-x}\text{M}_x]\text{TiO}_3$, где $\text{M} = \text{Sr, Ba}$. Пределы замещения составляли $x \approx 0,25$ и

0,05 для Sr и Ba. При введении Sr проводимость возрастает и достигает максимума $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 25°C) для $x = 0,05$. При дальнейшем увеличении концентрации Sr электропроводность падает, поскольку снижается содержание лития. Замена La→Ba приводит к ухудшению электропроводности, что обусловлено заметными искажениями кристаллической решетки [7].

При замене иона Ti^{4+} на четырехвалентные ионы Sn, Zr, Mn, Ge было обнаружено улучшение транспортных характеристик при уменьшении радиуса иона, замещающего титан в В-позициях [11]. На первый взгляд кажется, что проводимость должна возрастать при увеличении параметра элементарной ячейки и "свободного объема", поскольку TiO_6 -тетраэдры получают большую "свободу" для движения и ионам лития легче "протискиваться" сквозь них. Однако эксперимент демонстрирует обратную зависимость (рис. IV.3.8.7). Причина такого неожиданного поведения состоит в определяющей роли прочности межатомных связей: например, в $(\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5})\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ повышение прочности связи ($\text{Ti}-\text{O}$) ($\pi_{\text{Ti-O}}$) ослабляет конкурирующую связь ($\text{Li}-\text{O}$) ($\sigma_{\text{Li-O}}$), уменьшая тем самым энергию активации переноса ионов лития и увеличивая их подвижность, а следовательно, и проводимость.

Танталсодержащие перовскитоподобные твердые растворы $\text{Li}_x\text{La}_{1/3-x}\text{TaO}_3$ ($x \leq 1/6$) были изучены Мизумото и Хаяши [24, 25]. Концентрационные зависимости проводимости показаны на рис. IV.3.8.8; максимальное значение $\sigma(25^\circ\text{C}) = 7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ найдено для композиции с $x = 0,06$, что отвечает материалам с тетрагональными искажениями кристаллической структуры. При $x > 0,075$ нестехиометрические фазы имеют кубическую структуру. Характерный колоколообразный вид $\sigma(x)$ определяется главным образом подвижностью ионов лития, что иллюстрирует рис. IV.3.8.8. Подвижность Li^+ снижается с уменьшением x в тетрагональных перовскитах, что является следствием тетрагонального искажения структуры; в кубических перовскитах отсутствует упорядочение атомов в А-позициях и параметр решетки a уменьшается при возрастании x , что и приводит к понижению подвижности лития (рис. IV.3.8.8).

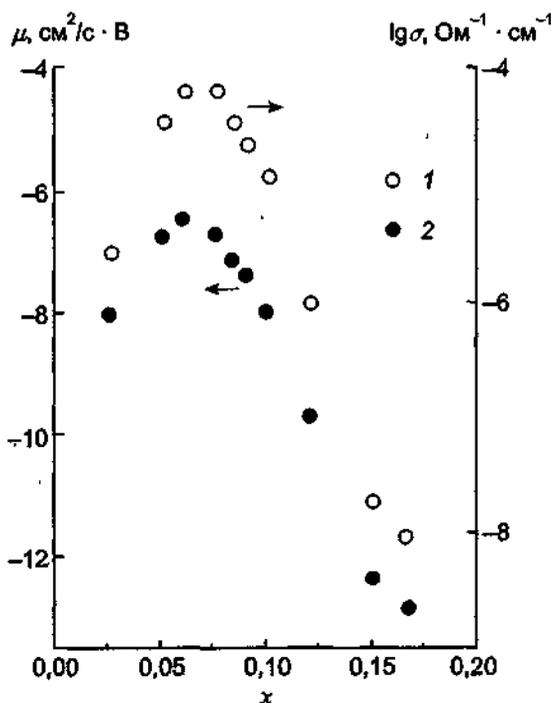


Рис. IV.3.8.8. Концентрационные зависимости проводимости (1) и подвижности Li^+ (2) в твердых растворах $\text{Li}_x\text{La}_{1/3-x}\text{TaO}_3$ при $T = 300^\circ\text{C}$ (по данным [25]).

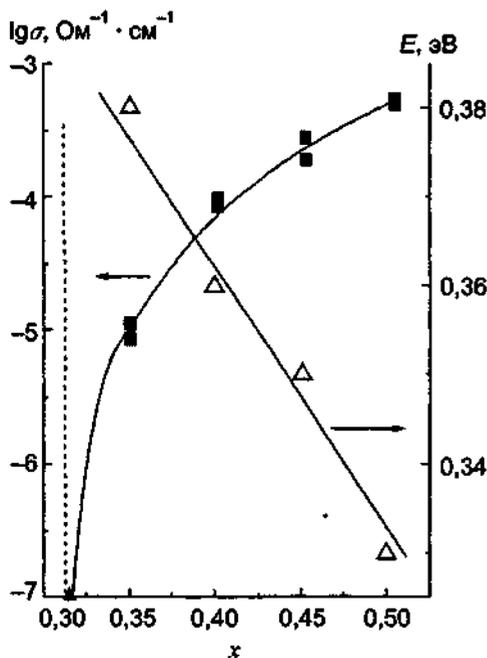


Рис IV.3.8.9. Концентрационные зависимости проводимости (при комнатной температуре) и энергии активации системы $x\text{LiTaO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ (по данным [10]).

В системе $x\text{LiTaO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ [10] однофазный перовскитоподобный материал получается при $x = 0,3-0,5$, при этом σ монотонно возрастает и достигает величины $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $x = 0,5$ и 25°C (рис. IV.3.8.9).

Замещение ионов Ti в В-позициях на ионы Nb привело к синтезу твердых растворов $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{1-x}\text{NbO}_3$ ($0 < x < 0,0833$) с перовскитоподобной структурой [26]: при $0 < x < 0,0166$ такие материалы имели орторомбическую структуру, а при $x > 0,0166$ — тетрагональную, которая переходила в псевдокубическую при $x = 0,0833$. Параметры элементарной ячейки увеличивались при возрастании содержания лития. Как известно, чистый ниобат лития имеет очень небольшую ионную проводимость, обусловленную переносом Li^+ : $\sigma(100^\circ\text{C}) \approx 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [27] и $\sigma(600^\circ\text{C}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [28]. Проводимость синтезированных нестехиометрических фаз намного выше: максимум ($\sigma(25^\circ\text{C}) = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) достигается при $x = 0,033$, в то время как энергия активации монотонно растет при изменении x от 0 до 0,0833 (рис. IV.3.8.10). Увеличения проводимости удалось добиться [26, 29] заменой небольших ионов La и Li на двухвалентные катионы Sr^{2+} в нестехиометрических фазах $(\text{Li}_{0,05}\text{La}_{0,317})_{1-x}\text{Sr}_{0,5x}\text{NbO}_3$, $(\text{Li}_{0,1}\text{La}_{0,3})_{1-x}\text{Sr}_{0,5x}\text{NbO}_3$ и $(\text{Li}_{0,25}\text{La}_{0,25})_{1-x}\text{Sr}_{0,5x}\text{NbO}_3$, в то время как введение большого катиона Ca^{2+} приводит к ухудшению электропроводности (рис. IV.3.8.11). В твердых растворах $\text{Li}_y\text{Na}_{1-3x-y}\text{La}_x\text{NbO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$; $0,1 \leq y \leq 0,2$) максимум проводимости $\sigma(25^\circ\text{C}) = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ достигается при $x = 0,2$, $y = 0,13$ [30, 31].

В [7] также был рассмотрен случай замещения ионов на В-позициях идеальной структуры перовскита ABO_3 : $\text{Ti} \rightarrow \text{Mg}_{0,5}\text{W}_{0,5}$. Твердый раствор $(\text{La}_{0,63}\text{Li}_{0,1})(\text{Mg}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{O}_3$ имел $\sigma = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре, что на порядок ниже, чем для соответствующего титанового перовскита.

Влияние изовалентного замещения одновременно в А- и В-подрешетках было продемонстрировано [32] на примере твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($x = 0,12$, $0 < y < 1$). В области температур $400-460^\circ\text{C}$ наблюдается фазовый переход, при котором σ возрастает на

Рис. IV.3.8.10 Концентрационные зависимости проводимости (при комнатной температуре) и энергии активации твердых растворов $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{1/3-x}\text{NbO}_3$ (по данным [26]).

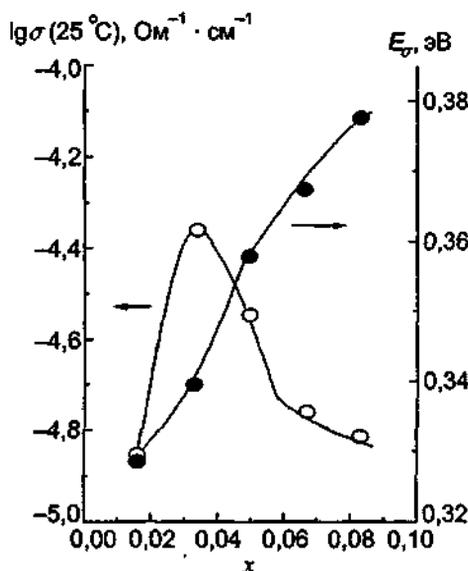
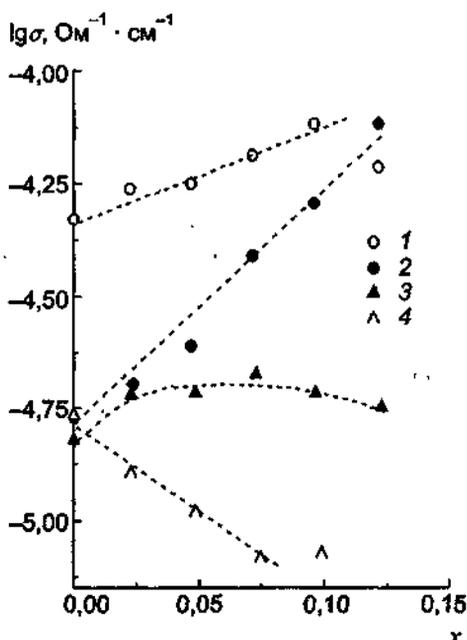


Рис. IV.3.8.11. Концентрационные зависимости проводимости (при комнатной температуре) твердых растворов (по данным [29]).

- 1 — $(\text{Li}_{0,1}\text{La}_{0,3})_{1-x}\text{Sr}_{0,5x}\text{NbO}_3$;
- 2 — $(\text{Li}_{0,25}\text{La}_{0,25})_{1-x}\text{Sr}_{0,5x}\text{NbO}_3$;
- 3 — $(\text{Li}_{0,05}\text{La}_{0,317})_{1-x}\text{Sr}_{0,5x}\text{NbO}_3$;
- 4 — $(\text{Li}_{0,25}\text{La}_{0,25})_{1-x}\text{Ca}_{0,5x}\text{NbO}_3$.



1–2 порядка. По мнению авторов [32], ионный перенос в изученных материалах определяется катионами Li^+ .

В ряде работ были рассмотрены модели проводимости перовскитоподобных твердых растворов. Так, Инагума с соавторами [10] считают, что для нестехиометрических фаз системы $x\text{LiTaO}_3$ — $(1-x)\text{SrTiO}_3$ наблюдается перколяционный эффект (см. рис. IV.3.8.9). Ионная проводимость понижается при уменьшении x и особенно резко в окрестностях $x = 0,3$. Если проводимость происходит в А-

подрешетке, где находятся ионы Li, Sr и вакансии, то катионы Sr действуют как помеха для движения Li^+ и их концентрация, $(1-x)$, определяет порог перколяции. Как известно, А-позиции в перовскитной структуре образуют примитивную кубическую решетку, и в соответствии с теорией перколяции [33] в такой решетке порог перколяции отвечает значению $x_c = 0,317$. Поэтому можно ожидать, что когда x превысит x_c , произойдет резкое увеличение σ , а при $x < x_c$ ионы Sr блокируют движение катионов лития. Действительно, экспериментальное значение $x_c = 0,315$ очень близко к расчетному. Более того, концентрационная зависимость σ в перколяционной модели описывается выражением [33]

$$\sigma \sim (x - x_c)^\mu,$$

где $\mu = 2,0$. Экспериментальная величина $\mu = 2,2$ [10]. Аналогичные модели могут быть использованы при интерпретации результатов, наблюдаемых в системе $[(\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5})_{1-x}(\text{La}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_x]\text{TiO}_3$ [7]. Ионная проводимость уменьшается при возрастании x , и резкое понижение σ наблюдается, когда общая концентрация ионов La и Na превышает 0,7 (т.е. $1-x \approx 0,69$). В этом случае ионы La и Na “затыкают” каналы проводимости. В случае твердых растворов $(\text{La}_{0,5-x}\text{Li}_{1/2}\text{Ti}_{1/2-2x})\text{TiO}_3$ общая концентрация ионов Li^+ и вакансий больше, чем 1/3, т.е. выше порога перколяции. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о трехмерном характере ионной проводимости в перовскитоподобных соединениях, осуществляемых по позициям А-подрешетки.

Как видно из рис. IV.3.8.1, для некоторых твердых растворов температурный ход проводимости не может быть аппроксимирован аррениусовской зависимостью [7, 9, 13]. В [9] отмечалось, что отклонение от аррениусовской зависимости становится более заметным по мере увеличения ионного радиуса Ln-ионов: практически незаметное для составов на основе $\text{Sm}_{2/3}\text{TiO}_3$, оно максимально для фаз на базе $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$.

Температурную зависимость σ удается описать в рамках подхода Фогеля—Таммана—Фулчера:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^{1/2}} \exp\left[-\frac{E_{\text{эфф}}}{k(T - T_0)}\right], \quad (2)$$

где $E_{\text{эфф}}$ — эффективная энергия активации, T_0 — характеристическая температура.

В табл. 2 приведены параметры σ_0 , T_0 и $E_{\text{эфф}}$ ряда твердых растворов [9, 34]; из нее следует, что эффективная энергия активации очень мала и слабо зависит от x , а T_0 лежит в области 230–250 К. Как известно, уравнение (2) описывает ионную проводимость стекол и полимеров, т.е. материалов, в которых предполагается пространственное распределение различных по величине энергетических барьеров между позициями ионов. Анализ структурных [14] и электрофизических [34] данных позволяет предположить, что ионная проводимость в перовскитоподобных материалах связана с торсионным движением TiO_6 -октаэдров: в результате поворотов TiO_6 -групп ионы кислорода несколько смещаются и как бы увеличивают окно проводимости, открывая тем самым каналы миграции. Поскольку такие события происходят случайным образом, то можно говорить о случайном наборе различных энергетических барьеров в кристалле. Увеличение температуры и возрастание числа вакансий в структуре (т.е. уменьшение x) облегчают структурное разупорядочение октаэдров, что усиливает роль “термически связанного” механизма проводимости. Таким образом, температурная зависимость σ обуславливается не процессом активации носителей заряда (ионов лития), а влиянием температуры на “движения” октаэдрического каркаса, что и вызывает отклонение температурной зависимости σ от аррениусовской активационного типа. Чем больше эффективный параметр перовскитной структуры (определяемый как корень кубический из объема элементарной ячейки), тем легче осуществляются “колебания” октаэдров, тем выше проводимость и меньше $E_{\text{эфф}}$ (табл. 2). В силу этих обстоятельств становится ясным и уменьшение кривизны $\sigma(T)$ в аррениусовских координатах в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Sm}$.

Таблица 2. Параметры уравнения (2) для проводимости $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ [9, 33]

Состав	$\sigma_0, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{1/2}$	$E_{\text{эфф}}, \text{ эВ}$	$T_0, \text{ К}$
$\text{La}_{0,6}\text{Li}_{0,21}\text{TiO}_3$	4,4	0,04	248
$\text{La}_{0,58}\text{Li}_{0,27}\text{TiO}_3$	2,5	0,04	229
$\text{La}_{0,56}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$	9,5	0,04	228
$\text{La}_{0,54}\text{Li}_{0,39}\text{TiO}_3$	10,9	0,04	250
$\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{TiO}_3$	95	0,14	115
$\text{Pr}_{0,56}\text{Li}_{0,34}\text{TiO}_3$	354	0,37	45
$\text{Nd}_{0,55}\text{Li}_{0,34}\text{TiO}_3$	194	0,40	53
$\text{Sm}_{0,52}\text{Li}_{0,38}\text{TiO}_{2,97}$		0,68	

Отметим, что процессы спин-решеточной релаксации (ЯМР-данные) и ионной релаксации (данные частотных зависимостей σ) [35–37] также указывают на неаррениусовское поведение временной корреляционной функции. Температурный ход времени спин-решеточной релаксации T_1 указывает на существование распределения энергий активации перескоков ионов лития из-за разупорядоченного размещения атомов La в структуре оксида [38]. Такая модель адекватно описывает и неаррениусовское поведение электропроводности.

В заключение отметим, что электронная проводимость большинства рассмотренных твердых растворов мала: по данным [34] $\sigma_{e1} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре для $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$, т.е. на несколько порядков меньше ионной σ . Однако в контакте с металлическим литием Li—La-титанаты вступают с ним в реакцию и изменяют свою окраску [6]. В результате окисления Li и восстановления титана $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ в образцах возникает значительная электронная компонента, что затрудняет использование твердых растворов на основе LiLaTiO_3 в источниках тока. Заметная смешанная ионно-электронная электропроводность наблюдалась в хромсодержащих фазах $\text{Pr}_{0,5+x}\text{Li}_{0,5-3x}\text{Ti}_{1-3y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ [39]: σ_{e1} увеличивалась при возрастании содержания Cr, а σ , — соответственно уменьшалась.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Александров К С, Безносиков Б В Перовскитиподобные кристаллы Новосибирск, 1997
- 2 Кочергина Л Л, Казин Н Б, Поротников Н В, Петров К Н // Журн неорг химии 1984 Т 29, № 4 С 879
- 3 Белоус А Г, Новицкая Г Н, Полянецкая С В, Горников Ю И // Изв АН СССР Неорг материалы 1987 Т 23, № 3 С 470
- 4 Белоус А Г, Новицкая Г Н, Полянецкая С В // Изв АН СССР Неорг материалы 1987 Т 23, № 8 С 1330
- 5 Белоус А Г, Новицкая Г Н, Полянецкая С В, Горников Ю И // Журн неорг химии 1987 Т 32, № 2 С 283
- 6 Inaguma Y, Chen L, Itoh M e a // Solid State Commun 1987 Vol 86 P 470
- 7 Inaguma Y, Chen L, Itoh M, Nakamura T // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt I P 196
- 8 Belous A G // Solid State Ionics 1996 Vol 90, N3 P 193
- 9 Itoh M, Inaguma Y, Jung W-H e a // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt I P 203
- 10 Inaguma Y, Matsui Y, Shan Y-J, Nakamura T // Solid State Ionics 1995 Vol 79, N1 P 91
- 11 Chung H-T, Kim J-G, Kim H-G // Solid State Ionics 1998 Vol 107, N2 P 153
- 12 Late L, Villeneuve G, Conte D, LeFlem G // J Solid State Chem 1984 Vol 51 P 293
- 13 Inaguma Y, Yu J, Katsumata T, Itoh M // J Ceram Soc Japan 1997 Vol 105, N6 P 548
- 14 Fourquet J L, Duroy H, Crosnier-Lopez M P // J Solid State Chem 1994 Vol 127, N2 P 283
- 15 Robertson A D, Garcia-Martín S, Coats A, West A R // J Mat Chem 1995 Vol 5 P 1405
- 16 Morales M, West A R // Solid State Ionics 1996 Vol 91, N 1/2 P 33
- 17 Иванов-Шниц А К, Куреев В В, Балашов А М, Чабан Н Г // Тез докл V Междунар конф "Наукоемкие химические технологии" 1998 С 301
- 18 Harada Y, Ishigaki T, Kawai H, Kuwano J // Solid State Ionics 1998 Vol 108, N3 P 407
- 19 Ruiz A I, López M L, Viega M L, Pico C // Solid State Ionics 1998 Vol 112, N 3/4 P 291
- 20 Lee J-S, Yoo K S, Kim T, Jung H J // Solid State Ionics 1998 Vol 98, N1 P 15

- 21 Inaguma Y, Yu J, Shan Y-J e a. // J Electrochem Soc 1995 Vol 142, N 1 P L8
- 22 Moreno I, Morales M, Martinez Sarrion M L // J Solid State Chem 1998 Vol 140, N 2 P 377
- 23 Morales M, Mestres L, Dlouhá M e a. // J Mat Chem 1998 Vol 8, N 12 P 2691
- 24 Mizumoto K, Hayashi S // J Ceram Soc Japan 1997 Vol 105 P 715
- 25 Mizumoto K, Hayashi S // J Ceram Soc Japan 1998 Vol 106 P 369
- 26 Kawakami Y, Ikuta H, Wakahara M // J Solid State Electrochem 1998 Vol 2 P 206
- 27 Frauke H // Phys Stat Sol (a) 1984 Vol 83 P 73
- 28 Шарафутдинов А Р Электро- и массоперенос в ниобатах и танталате лития Автореф канд дис Екатеринбург, 1998
- 29 Kawakami Y, Fukuda M, Ikuta H, Wakahara M // Solid State Ionics 1998 Vol 110, N 2 P 187
- 30 Shan Y-J, Sinozaki N, Nakamura T // Solid State Ionics 1998 Vol 108, N 3 P 403
- 31 Katsumata T, Inaguma Y, Itoh M // Solid State Ionics 1998 Vol 113/115 P 465
- 32 Палатников М Н, Сандлер В А, Серебряков Ю А и др // Изв РАН Неорг материалы 1992 Т 28, № 9 С 1995
- 33 Stauffer D Introduction to percolation theory London, 1985
- 34 Bohnke O, Bohnke C, Fourquet J L // Solid State Ionics 1996 Vol 91, N 1/2 P 21
- 35 Leon C, Santamaria J, Paris M A e a. // Phys Rev B 1997 Vol 56, N 9 P 5302
- 36 Emery J, Buzare J Y, Bohnke O, Fourquet J L // Solid State Ionics 1997 Vol 99, N 1 P 41
- 37 León C, Santamaria J, Paris M A e a // J Non-Cryst. Solid 1998 Vol 235/237 P 753
- 38 Bohnke O, Emery J, Veron A e a. // Solid State Ionics 1998 Vol 109, N 1 P 25
- 39 Morales M, Martinez Sarrion M L // J Mat Chem 1998 Vol 8. P 1583

Дополнительная литература

- 1 Chung H T, Cheong D S The microscopic features of $(\text{Li}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ // Solid State Ionics 1999 Vol 120 P 197
- 2 Kim J-C, Kim H-G, Chung H T Microstructure-ionic conductivity relationships in perovskite lithium lanthanum titanate // J Mat Sci Lett 1999 Vol 18 P 493
- 3 Kunugi S, Inaguma Y, Itoh M Electrochemical recovery and isotope separation of lithium ion employing lithium ion conductive perovskite-type oxides // Solid State Ionics 1999 Vol 122, N 1 P 35
- 4 Mizumoto K, Hayashi S Conductivity relaxation in lithium ion conductors with the perovskite-type structure // Solid State Ionics 2000 Vol 127 P 241
- 5 Ruiz A J, Lyppez M L, Veiga M L, Pico C Structural refinement by neutron diffraction of $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_6$ // J Solid State Chem 1999 Vol 148, N 2 P 329
- 6 Garcia-Martin S, Alario-Franco M Modulated structure of $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0,06$) perovskite-related materials // J Solid State Chem 1999 Vol 148, N 1 P 93
- 7 Ruiz A J, Lyppez M L, Veiga M L, Pico C Electrical behaviour of $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_6$ perovskites ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ and K) // Int J Inorg Mater 1999 Vol 1, N 3/4 P 193

3.9. Li-β-глинозем и материалы на его основе

Высокая ионная проводимость смешанных литий-натрийсодержащих β-глиноземов была впервые установлена в 1969 г. Каммером с сотр. [1]. Литиевые β- Al_2O_3 относятся к материалам со слоистой структурой: слоистые решетки β- Al_2O_3 состоят из шпинельных блоков $[\text{Al}_{11}\text{O}_{16}]$, разделенных плоскостями (перпендикулярными оси *c*) и содержащими Li-катионы и анионы кислорода. Структура этих соединений имеет гексагональную симметрию (пр. гр. $\text{R}\bar{6}_3/\text{mnc}$).

Шпинельные блоки разделены “щелями проводимости”, в которых находятся ионы лития и кислорода. Катионы Li^+ обладают большой подвижностью, что и определяет высокую проводимость материала.

Соединения со структурой β-глинозема подробно будут рассмотрены ниже в разделе, посвященном натриевым формам β- Al_2O_3 (§4, раздел 4.4.1).

Уже в первых работах Яо и Каммер отмечали [1] невозможность получения Li-β- Al_2O_3 прямым ионным обменом из Na-β- Al_2O_3 в нитратных расплавах. В данном случае степень замещения $\text{Na} \rightarrow \text{Li}$ составляет лишь около 40%, поэтому синтез Li-глинозема проводят двухступенчатым путем: сначала осуществляют обмен $\text{Na} \rightarrow \text{Ag}$, а затем $\text{Ag} \rightarrow \text{Li}$. В то же

время Брайант и Фарингтон получили [2] монокристаллический $\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ прямым обменом в расплаве высокочистого LiCl при 657°C , а Третьяков с соавторами [3, 4] проводили полное замещение $\text{Na}\rightarrow\text{Li}$ двукратной обработкой керамического $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в расплаве LiCl в течение суток при температуре 700°C .

Частичное замещение натрия на литий достигается также в результате твердофазного ионного обмена $\text{Na}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в контакте с кристаллическим Li_2SO_4 [3].

Электропроводность литийсодержащих β -глиноземов подробно изучена в работах [5–8]. На рис. IV.3.9.1 показаны композиционные зависимости σ и энергии активации для $\text{Li}^+\text{-Na}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8–10], а на рис. IV.3.9.2 — температурные зависимости электропроводности $\text{Li-}\beta$ -глиноземов — [8, 11] (для сравнения также приведены данные для β -алюмината на-

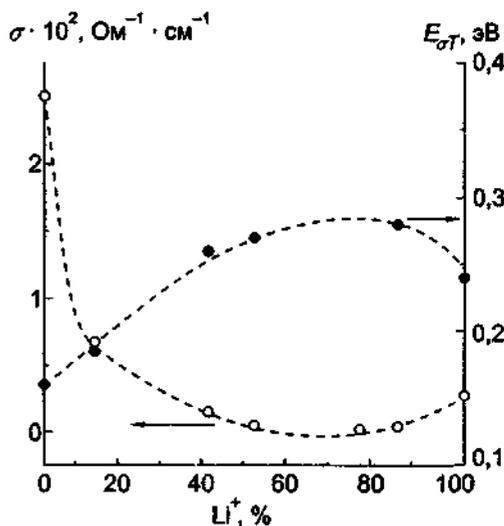


Рис. IV.3.9.1. Концентрационные зависимости проводимости (при 300°C) и энергии активации $\text{Li-Na-}\beta$ -глинозема (по данным [9, 10]).

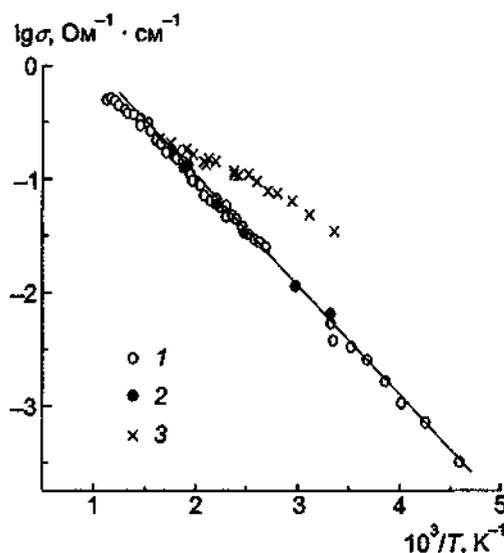


Рис. IV.3.9.2. Температурные зависимости проводимости β -глиноземов.

1 — $1,24\text{Li}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, по данным [10]; 2 — $0,82\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,18\text{Li}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, по данным [11]; 3 — $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (монокристалл фирмы Union Carbide), по данным [12].

трия). Как видно из рис. IV.3.9.1, проводимость Li-формы β -глинозема очень чувствительна к наличию Na^+ -ионов вследствие полищелочного эффекта, поэтому разброс данных, приводимых в литературе, вполне объясним. Электропроводность монокристаллов чистого Li- β -глинозема (при комнатной температуре) составляет $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ с энергией активации 0,24 эВ [2].

Высокая подвижность ионов лития и натрия в $\text{Li,Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ была подтверждена прямыми ЯМР-измерениями времен релаксации ядер ^7Li и ^{23}Na [12, 13]. Модельные расчеты указывают [11], что в смешанном электролите $\text{Na}^+\text{-Li}^+$ -пары оказываются более стабильными, чем $\text{Na}^+\text{-Na}^+$ -пары. Кроме того, сравнение энергий активации различных пар, приведенных в табл. 1, свидетельствует, что при образовании ионных пар ионы Li^+ являются "ловушками" для Na^+ , поскольку энергии активации таких пар очень велики.

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные значения энергий активации проводимости [11]

Материал	Энергия активации, эВ		Ионная пара
	Эксперимент	Расчет	
$\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,15	0,20	Na-Na
$\text{Na}_{0,82}\text{Li}_{0,18}\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,23	0,24	Na-Li^*
		0,43	Li-Li^*
		0,65	$\text{Na}^+\text{-Li}$

П р и м е ч а н и е. Звездочка указывает на ион пары, который участвует в переносе.

Определение чисел переноса методом ЭДС с концентрационно-неоднородным электролитом [4] (табл. 2) свидетельствует, что до степени замещения $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$ в 60% смешанный Li, Na-глинозем остается преимущественно натриевым проводником, что отрицает утверждение Фарингтона и Роса [7] о подавлении подвижности ионов натрия в присутствии ионов лития в структуре β -глинозема.

Таблица 2. Числа переноса в $\text{Li,Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4]

Степень замещения $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$, %	t_{Na^+}	t_{Li^+}
0	1,00	0,00
10	0,98	0,02
20	0,96	0,04
30	0,94	0,06
40	0,93	0,07
50	0,93	0,07
60	0,87	0,13
100	0,00	1,00

Термическая обработка монокристаллов $\text{Li,Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах до 1000°C приводит по данным ЯМР, рамановской и ИК-спектроскопии [14, 15] к диффузии ионов лития из плоскости проводимости в шпинельные блоки.

Литийпроводящий глинозем легко абсорбирует воду [1, 2, 7], что вызывает деградацию электролита. Диффузия воды в проводящие щели, изученная Дадни с соавторами [16], включает стадию диссоциации молекул воды с отрывом протонов и последующими перескоками ионов кислорода в позиции O(5) в плоскости проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Yao Y, Kummer JT // J Inorg Nucl Chem 1967 Vol 29, N9 P 2453
- 2 Briant J L, Farrington G C // J Electrochem Soc 1981 Vol 128, N9 P 1830
- 3 Волкова Н.Ф., Кауль А.Р., Третьяков Ю.Д. // Изв. АН СССР Неорг материалы 1980 Т 16, № 6 С 1029
- 4 Волкова Н.Ф., Кауль А.Р., Третьяков Ю.Д. // Тез докл 6-й Всесоюз конф по электрохимии М., 1982 Ч 3 С 190
- 5 Whittingham M S, Huggins R.A. // Solid State Chemistry / Eds R S Roth, S J Schneider Washington, 1972 P 148
- 6 Roth W L, Farrington G C // Science 1977. Vol 196 P 1332
- 7 Farrington G C, Roth W L // Electrochim Acta. 1977 Vol 22, N7 P 767
- 8 Green M, Kang K // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N1 P 29
- 9 Farrington G C, Dunn B D, Briant J L // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt II P 405
- 10 Briant J L, Farrington G C // Solid State Ionics 1981 Vol 5, N1 P 207
- 11 Kaneda T, Bates J B, Wang J C, Engstrom H // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 371
- 12 Walstedt R.E, Berg R.S, Remeika J P e.a. // Ibid P 355
- 13 Walstedt R.E, Berg R.S, Remeika J P, Dupree R // Solid State Commun 1981 Vol 37, N3 P 209
- 14 Kaneda T, Bates J B, Wang J C // Solid State Commun 1978 Vol 28 P 469
- 15 Dubin R.R., Kasper J P, Bates J B, Kaneda T // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 361
- 16 Dudney N.J., Bates J B, Wang J C // Phys Rev B 1981 Vol 24, N12 P 6831

3.10. Иодид лития и твердые электролиты на его основе

Иодид лития имеет не очень высокую ионную проводимость: $\sigma < 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре [1–4]. Невысокая электропроводность обусловлена тем, что LiI имеет упорядоченную структуру типа NaCl и транспорт связан с образованием дефектов по Шоттки. Для повышения σ использовали допирование образцов LiI солями кальция CaI₂, CaF₂ и CaO [3, 4]. При концентрации 2 мол.% CaI, CaF₂ и CaO допантов σ составляет $7,5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ соответственно. К такому же положительному эффекту приводит и допирование иодида лития сложными органическими добавками, например C₉H₁₅NO₃·CH₃I [5] или CH₃OH [6]. При этом электропроводность существенным образом повышается при температурах выше 40°C за счет увеличения энергии активации (например, для состава 20LiI·80C₉H₁₅NO₃·CH₃I $E_{\sigma} = 0,8 \text{ эВ}$ по сравнению с $E_{\sigma} = 0,1 \text{ эВ}$ для чистого LiI). Отметим, что к увеличению проводимости приводит и гомовалентное замещение $\Gamma \rightarrow \text{Br}^-$. Твердые растворы LiI_{1-x}Br_x ($x < 0,15$) имеют σ примерно в два раза выше, чем LiI [7].

Проводимость гидрата лития изучалась весьма интенсивно [8–10], поскольку при комнатной температуре проводимость моногидрата иодида лития достигает $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [10] (по другим данным $\sigma = 2 \cdot 10^{-7}$ [7, 8] и $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [9]), а электропроводность LiI·2H₂O и LiI·3H₂O $\sigma = 4 \cdot 10^{-11}$ и $9 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ соответственно [8] (таблица).

Электрофизические свойства иодида лития и его кристаллогидратов [10]

Соединение	$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Температурный интервал, °С
LiI	$\sigma T = 4,59 \cdot 10^2 \exp(-0,46/kT)$	52–181
	$\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,86/kT)$	238–323
LiI H ₂ O	$\sigma T = 9,1 \cdot 10^8 \exp(-0,69/kT)$	25–130
LiI D ₂ O	$\sigma T = 8,4 \cdot 10^8 \exp(-0,69/kT)$	23–114

Увеличение проводимости моногидрата иодида лития по сравнению с безводным LiI связано с тем, что LiI·H₂O (или изоструктурное соединение LiI·D₂O) кристаллизуется в

структуре перовскита, для которой характерны наличие разупорядочения в литиевой подрешетке и ориентационное разупорядочение молекул воды [11].

Диффузия иода в LiI и $\text{LiI}\cdot\text{H}_2\text{O}$ была исследована в [12].

В квазибинарной системе LiI-LiOH были изучены фазы $\text{Li}_2(\text{OH})\text{I}$ и $\text{Li}_3(\text{OH})_4\text{I}$, проводимость (при 150°C) и энергия активации которых составляли $\sigma = 3\cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, $E_{\sigma T} = 1,24 \text{ эВ}$ и $\sigma = 2\cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, $E_{\sigma T} = 1,52 \text{ эВ}$ соответственно [13].

В [14] сообщалось о синтезе материала $\text{LiI}\cdot\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, который имеет проводимость $\sigma \approx 1\cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 25°C и малую величину энергии активации $E_{\sigma T} = 0,09 \text{ эВ}$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Jaskson J.H., Jounq D.A. // J Phys Chem Solids 1969 Vol 30, N 8 P 1973
- 2 Liang C.C., Bro P. // J Electrochem Soc 1969 Vol 116 P 1322
- 3 Schlaikjer C.R., Liang C.C. // J Electrochem Soc 1971 Vol 118, N 9 P 1447
- 4 Schlaikjer C.R., Liang C.C. // Fast ion transport in solids / Ed W van Gool. Amsterdam, 1973 P 685
- 5 Eichinger G. // Electrochim Acta. 1977 Vol 22, N 5 P 559
- 6 Ran Y., Chen G., Chen L-q. // J Sichuan Univ Nat. Sci. Ed 1988 Vol 25, N 4 P 450
- 7 Mercier R., Tachez M., Mahugani J.P., Robert G. // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 2 P 109
- 8 Rudo K., Hartwig P., Weppner W. // Revue de Chimie minerale 1980 Vol 17, N 4 P 420
- 9 Armstrong R.D., Landles K. // J Appl Electrochem 1981 Vol 11, N 2 P 247
- 10 Poulsen F.W. // Solid State Ionics 1981 Vol 2, N 1 P 53
- 11 Andersen N.L., Kjems J.K., Poulsen F.W. // Phys Scr 1982 Vol 25, N 6 P 780
- 12 Сенотоев А. А., Нимон Е. С., Львов А. И. и др. // Изв. АН СССР Неорг. материалы 1990 Т. 26, N 8 С. 1755
- 13 Hartwig P., Rabenau A., Weppner W. // J Less-Common Metals 1981 Vol 78, N 2 P 227
- 14 Rao B.M.L., Silbernagel B.G., Jaconson A.J. // J Power Sources 1978 Vol 3, N 1 P 59

3.11. Квазибинарные системы $\text{LiX-M}_n\text{X}_m$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; M — двух- и трехвалентные металлы)

Как известно [1], хлорид и бромид лития являются обычными ионными проводниками, в которых электропроводность связана с дефектами кристалла. В качестве примера на рис. IV.3.11.1 показана проводимость чистого монокристалла LiCl [2]; собственная проводимость (при $704 \text{ K} < T < 833 \text{ K}$) описывается уравнением $\sigma T = 5,6\cdot 10^8 \exp(-1,42/kT)$. Введение примесей увеличивает проводимость, но она остается низкой, около $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 500°C . Поэтому внимание исследователей привлекли двойные системы с новыми фазами.

3.11.1. Галиды LiMX_4 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) В двойных системах LiCl-AlCl_3 , LiCl-FeCl_3 существуют [3-6] соединения LiAlCl_4 и LiFeCl_4 , которые конгруэнтно плавятся при относительно низких температурах — 145 и 151°C соответственно. Ионная проводимость при 25°C составляет $1,2\cdot 10^{-6}$ и $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для LiAlCl_4 [7, 8] и LiFeCl_4 [9, 10] соответственно (рис. IV.3.11.1). Высокая подвижность ионов лития в LiAlX_4 и LiGaBr_4 подтверждается ЯМР-исследованиями динамического поведения литиевой подрешетки [9-12]. К недостаткам тройных хлоридов лития необходимо отнести их высокую гигроскопичность.

3.11.2. Двойные галиды Li_2MX_4 . В последние годы активно изучаются двойные галиды Li_2MX_4 , имеющие неплохие электрофизические характеристики.

Впервые о высокой ионной проводимости двойных хлоридов Li_2MCl_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cd}$) было сообщено в работах Лунца с сотр. [13, 14] (рис. IV.3.11.2): при 300°C электропроводность составляла $0,12$, $0,05$ и $0,05 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для Li_2CdCl_4 , Li_2MnCl_4 и Li_2MgCl_4 соответственно. Позже была изучена ионная проводимость хлоридов систем LiCl-VCl_2 и LiCl-CoCl_2 [15, 16]. Существование двойных хлоридов Li_2MCl_4 и их твердых растворов (область

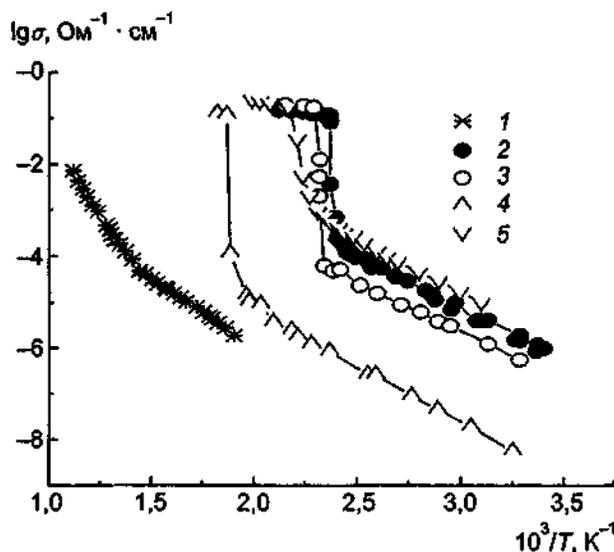


Рис IV 3 1 1 Температурные зависимости проводимости монокристалла LiCl (по данным [2]) и двойных фаз LiAlCl₄ и LiFeCl₄ (по данным [7-10])

Для сравнения приведены данные для NaAlCl₄ и KAlCl₄: 1 — LiCl, 2 — LiAlCl₄, 3 — NaAlCl₄, 4 — KAlCl₄, 5 — LiFeCl₄

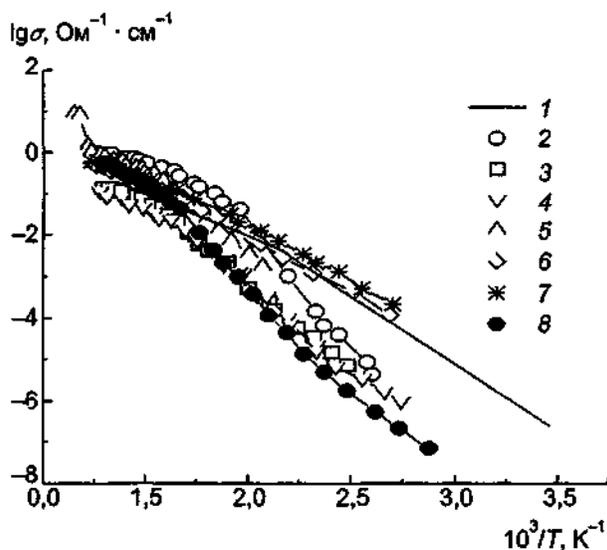


Рис IV 3 1 2 Температурные зависимости проводимости двойных хлоридов

1 — Li₂FeCl₄ [17], 2 — Li₂CrCl₄ [29], 3 — Li₂CoCl₄ [19], 4 — Li₂CoCl₄ [16], 5 — Li₂MnCl₄ [14], 6 — Li₂MnCl₄ [24], 7 — Li₂CdCl₄ [24], 8 — Li_{1,4}Cu_{0,8}MnCl₄ [33]

существования которых достаточно велика при повышенных температурах) было предметом специального исследования [17] фазовых диаграмм систем LiCl—MgCl₂, LiCl—MnCl₂ [13], LiCl—FeCl₂ [18], LiCl—CdCl₂ [19], LiCl—CoCl₂ [20], LiCl—CrCl₂ [21]. Фазы Li₂MCl₄ с M = Mg, Mn, Fe, Cd имеют по данным рентгено- и нейтронодифракционного эксперимента, ИК- и рамановской спектроскопии [13, 15, 21, 22] структуру обратной шпинели (кубическая симметрия, пр. гр. Fd $\bar{3}m$): половина ионов лития (Li1) занимает 8a тетраэдрические позиции, а другая половина (Li2) вместе с катионами M²⁺ статистически распределена по 16d октаэдрическим позициям. Параметры элементарных ячеек и заселенность позиций ряда соединений даны в табл 1 и 2.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек двойных хлоридов Li_2MCl_4

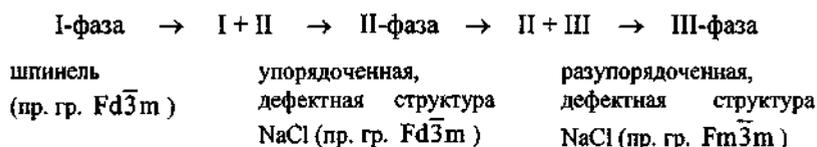
Соединение	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки, Å			Литература
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Li_2MnCl_4	Fd $\bar{3}m$, шпинель	10,50	(монокристалл)		[22]
		10,481	(поликристалл)		[25]
Li_2MgCl_4	Fd $\bar{3}m$, шпинель	10,3925			[24]
		10,416			[15]
Li_2CdCl_4	Fd $\bar{3}m$, шпинель	10,635			[26]
Li_2FeCl_4	Fd $\bar{3}m$, шпинель	10,372			[18]
Li_2VCl_4	Fd $\bar{3}m$, шпинель	10,377			[15]
Li_2CoCl_4	Im $\bar{3}m$, искаженная шпинель	7,1772	7,2478	10,2785	[16]
		Связь параметров ромбической решетки (индекс <i>r</i>) с параметрами кубической (индекс <i>c</i>) $a_c \sim c_r \sim \sqrt{2} a_r \sim \sqrt{2} b_r$			
Li_6CoCl_8	Кубическая, фаза Сузуки	10,2584			[20]
Li_2CrCl_4	C2/c	7,446	10,162	10,172	[34]
		Связь параметров моноклинной решетки (индекс <i>m</i>) с параметрами кубической (индекс <i>c</i>) $a_c \sim \sqrt{2} a_m \sim b_m \sim c_m$ $\gamma = 132,11^\circ$			

Таблица 2. Кристаллографические параметры ряда двойных хлоридов

Соединение	Ион	Тип позиции	Заселенность	Координаты			Литература
				<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Li_2MnCl_4	Li1	8a	1	0,125	0,125	0,125	[22]
	Li2	16d	1	0,5	0,5	0,5	
	Mn	16d	1	0,5	0,5	0,5	
	Cl	32e	1	<i>u</i>	<i>u</i>	<i>u</i>	
				$u = 0,25623$			
Li_2CoCl_4	Li1	8i	0,5	0,159	0,25	0,213	[16]
	Li2	4b	0,826	0	0	0,5	
	Co1	4b	0,174	0	0	0,5	
	Li3	4d	0,174	0,25	0,25	0,75	
	Co2	4d	0,826	0,25	0,25	0,75	
	Cl1	8h	1	0	-0,011	0,2442	
	Cl2	8i	1	0,246	0,25	-0,0686	

Рассмотренные кубические шпинели при нагреве претерпевают фазовые переходы (типа порядок — беспорядок) в высокотемпературные фазы с дефектной структурой типа NaCl [23–28], которые сопровождаются изменениями в температурных зависимостях электропроводности. Основная особенность наблюдаемых фазовых переходов — наличие протяженных (по температуре) областей “размытия”, отчетливо проявляющаяся не только на кривых $\sigma(T)$, но также и на температурных кри-

вых относительного удлинения, изменения параметров элементарной ячейки, частоты решеточной моды A_{1g} рамановского спектра [29]. Таким образом, для стехиометрических двойных хлоридов можно представить следующую схему протекания фазовых переходов:



При I→II-переходе ионы лития переходят из тетраэдрических 8a-позиций в междузельные октаэдрические 16c-позиции и шпинельная структура изменяется на упорядоченную структуру типа дефектного NaCl, а в процессе II→III-перехода происходит разупорядочение структуры.

В табл. 3 приведены данные о фазовых переходах и транспортных характеристиках шпинелей (следует лишь отметить, что данные разных авторов могут существенно отличаться, что отражает характер размытых фазовых переходов).

Таблица 3. Температуры ($T_{\text{фн}}$, данные ДСК и ДТА) и теплоты (Q) фазовых переходов, температуры изломов на кривых $\sigma(T)$ ($T_{\text{фн}}^{\sigma}$), проводимость (σ) и энергии активации проводимости E_{σ} двойных хлоридов Li_2MCl_4 ($M = \text{Mn, Mg, Cd}$)

Соединение	Переход	$T_{\text{фн}}, ^\circ\text{C}$ [28]		$T_{\text{фн}}^{\sigma}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{эВ}$ [28]	σ при 400°C , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$E_{\sigma}, \text{эВ}$	
		Начало	Пик				$T < T_{\text{фн}}^{\sigma}$	$T > T_{\text{фн}}^{\sigma}$
Li_2MnCl_4	I→II		280	300 [25] 330 [23]	0,032 0,033	0,12[25] 0,14[23]	0,64 0,65	0,35[25] 0,42[23]
	II→III	430	461	360 [14]		0,33[14]	0,80	0,45[14]
Li_2MgCl_4	I→II		270	360 [26]	0,03	0,33[14]	0,78	0,45[14]
	II→III	511	542	280 [23]	0,032	0,14[23]	0,65	0,33[23]
Li_2CdCl_4	I→II		306	320 [25]	{0,069	0,26[25]	0,62	0,27[25]
	II→III		381	270 [23] 350 [14]		0,32[23] 0,62[14]	0,60 0,78	0,51[23] 0,37[14]

Примечание. Фазы I, II и III объяснены в тексте

Таким образом, можно полагать, что в низкотемпературной фазе I проводимость связана с перескоками ионов лития по вакантным тетраэдрическим и октаэдрическим позициям. На рис. IV.3.11.3 показана расчетная кривая заселенности ионами Li^+ позиций 8a в Li_2MgCl_4 : при низких температурах в шпинели позиции 8a заселены полностью, а затем по мере повышения температуры ионы лития переходят в 16c октаэдрические позиции, при этом проводимость возрастает. Таким образом, для увеличения электропроводности необходимо создать литиевые вакансии, что и было сделано в твердых растворах $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{1+x}\text{Cl}_4$ [26, 30–33]. Действительно, проводимость твердых растворов выше проводимости стехиометрических фаз, как это показано на рис. IV.3.1.4, причем по мере повышения температуры различия нивелируются и в разупорядоченных фазах σ не зависит от x .

Аналогичную кубическую шпинельную структуру (см. табл. 1) имеет и Li_2VCl_4 , проводимость которого при 300°C составляет $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [15, 24] (табл. 4).

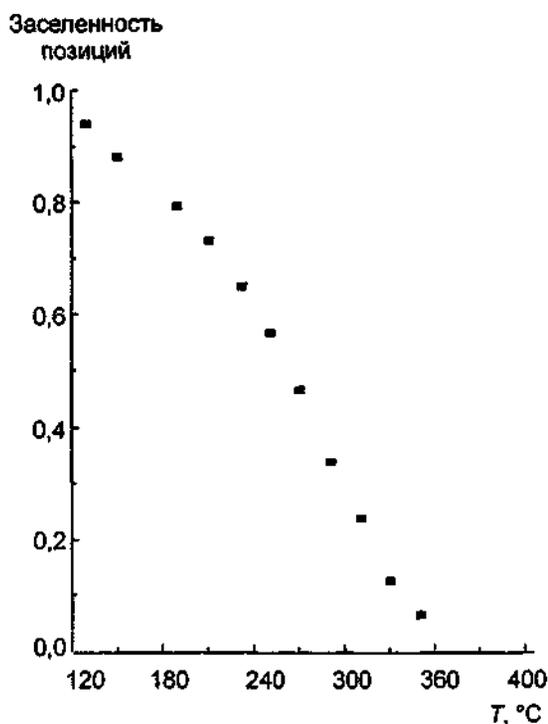


Рис IV 3 11 3 Температурная зависимость заселенности позиций 8a ионами лития в шпинели Li_2MgCl_4 (по данным [15, 29])

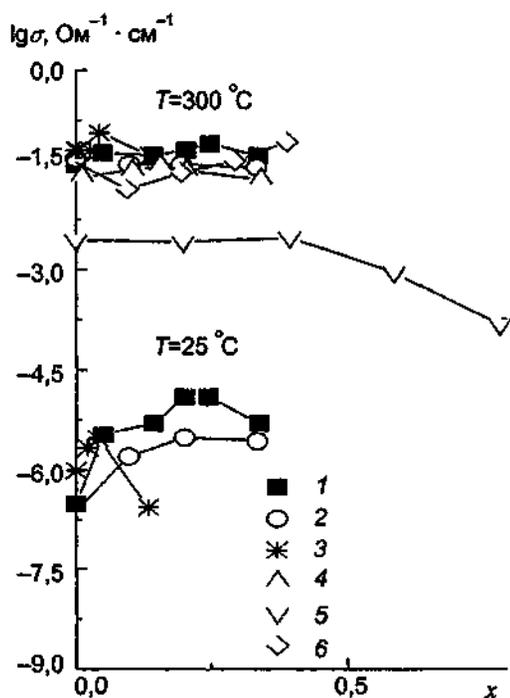


Рис IV 3 11 4 Концентрационные зависимости проводимости твердых растворов $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{1+x}\text{Cl}_4$ (по данным [18, 26]) и $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_2\text{Cl}_4$ (по данным [38])

1 — $\text{Li}_{2-2x}\text{Mn}_{1+x}\text{Cl}_4$, 2 — $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$, 3 — $\text{Li}_{2-2x}\text{Cd}_{1+x}\text{Cl}_4$, 4 — $\text{Li}_{2-2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Cl}_4$, 5 — $\text{Li}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Cl}_4$, 6 — $\text{Li}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{Cl}_4$

Таблица 4. Проводимость, энергия активации проводимости и температура излома на кривых $\sigma(T)$ для двойных хлоридов

Соединение	$\sigma(400^\circ\text{C}), \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$T_{\text{фн}}^\circ, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{акт}}, \text{ эВ}$		Литература
			$T < T_{\text{фн}}^\circ$	$T > T_{\text{фн}}^\circ$	
Li_2VCl_4	$1,6 \cdot 10^{-2}$	350	0,44		[15]
Li_2CoCl_4	$5 \cdot 10^{-2}$	308	0,92	0,46	[16]
Li_6CoCl_8	$9,3 \cdot 10^{-2}$	360	0,85	0,38	[20]
Li_2CrCl_4	$6,3 \cdot 10^{-2}$	230 и 330	1,23 ($T < 230^\circ\text{C}$)	0,25 ($T > 330^\circ\text{C}$)	[34]
Li_2MnBr_4	$8 \cdot 10^{-2}$	250	0,62	0,34	[25]
Li_2CdBr_4	$1,1 \cdot 10^{-1}$	310	0,50	0,29	[25]

Целый ряд двойных хлоридов имеет кристаллическую структуру типа шпинели. Новое синтезированное соединение Li_2CoCl_4 при комнатной температуре обладает [16, 20] некубической "искаженной шпинельной" структурой с ромбической симметрией (см. табл. 1). Искажения шпинели, вызванные упорядоченным расположением катионов Li^+ и Co^{2+} в октаэдрических позициях, исчезают при переходе в кубическую шпинельную структуру при 308°C . Проводимость при 400°C составляет $0,05 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (табл. 4).

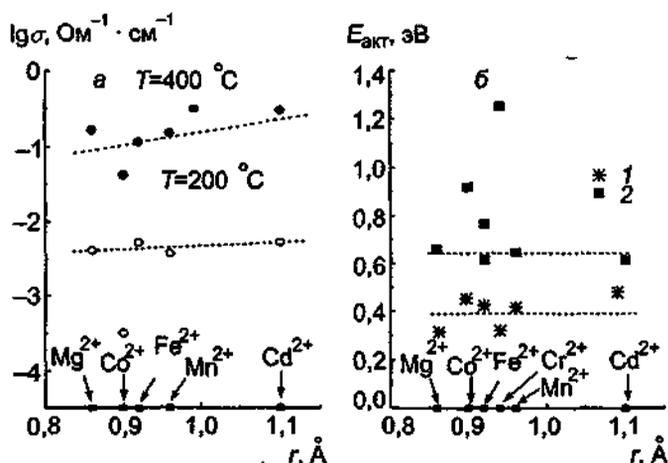


Рис. IV.3.11.5. Зависимости проводимости (а) и энергии активации (б) от ионного радиуса двухвалентного катиона в двойных хлоридах Li_2MCl_4
1 — высокотемпературная область, 2 — низкотемпературная область.

Двойной хлорид с искаженной структурой шпинели, имеющей состав Li_2CrCl_4 , был найден [34] при изучении системы $\text{LiCl}-\text{CrCl}_2$. $\text{Li}-\text{Cr}$ двойной хлорид кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. C2/c , см. табл. 1) и моноклинные искажения вызваны, как и в случае Li_2CoCl_4 , упорядочением катионов Li^+ и Cr^{2+} в октаэдрических позициях. При повышении температуры моноклинная фаза при 305°C трансформируется в кубическую шпинель, а затем при 400°C — в дефектную структуру типа NaCl . На температурных зависимостях проводимости отмечаются два излома при 230 и 330°C , которые соотносятся с переходами от области с моноклинной структурой к двухфазной области сосуществования моноклинной и кубической шпинели и затем к области существования кубической шпинели. При 400°C проводимость достигает величины $6,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Искаженную шпинельную структуру имеет и новая орторомбическая модификация Li_2FeCl_4 , которая сосуществует вместе с кубической шпинелью при низких температурах [35]. Пониженная (по сравнению с кубическими шпинелями) проводимость искаженных шпинелей связана со структурными затруднениями ионного транспорта. По мнению Канно [30], в ромбических шпинельных структурах перенос заряда ионами лития носит одномерный характер, в то время как в кубических шпинелях — трехмерный через 8a—16c—8a-позиции.

Кроме рассмотренных выше шпинелей, в квазибинарных системах $\text{LiCl}-\text{MCl}_2$ существуют другие двойные хлориды, например Li_6CoCl_8 [13] (со структурой фазы Сузуки), обладающие достаточно высокой ионной проводимостью, $\sigma \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 400°C (рис. IV.3.11.2, табл. 1 и 4).

Твердые растворы $\text{Li}_{2-2x}\text{A}_{2x}\text{MCl}_4$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Cu}; \text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Mg}$) имеют более низкие значения электропроводности по сравнению с чисто литиевыми хлоридами [36–38]. В твердых растворах $\text{Li}_{2-x}\text{M}_{1-x}\text{M}_2\text{Cl}_4$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$) атомы галлия и индия занимают октаэдрические позиции, при этом увеличение концентрации ионов In^{3+} приводит к понижению σ , в то время как величина σ немного растет при введении ионов Ga^{3+} [39].

Изложенные факты позволяют сделать вывод, что размер двухвалентного катиона в изученных двойных галидах не играет решающей роли в их транспортных характеристиках: такое заключение подтверждается рис. IV.3.11.5, где показаны зависимости проводимости и энергий активаций от ионного радиуса двухвалентного катиона.

Анализ данных прямых структурных экспериментов [15, 24, 33], высокотемпературных исследований спектров ИК- и рамановского рассеяния [40], ЯМР [40, 41] указывают на определяющую роль $\text{Li}2$ -ионов (в тетраэдрических позициях) в процессах диффузии: они переходят в междоузельные октаэдрические 16c-позиции. Несколько иные выводы были сделаны Кэтлоу и Вольфом [43], которые на основе расчетов получили, что подвижными являются оба типа лития: $\text{Li}1$ и $\text{Li}2$.

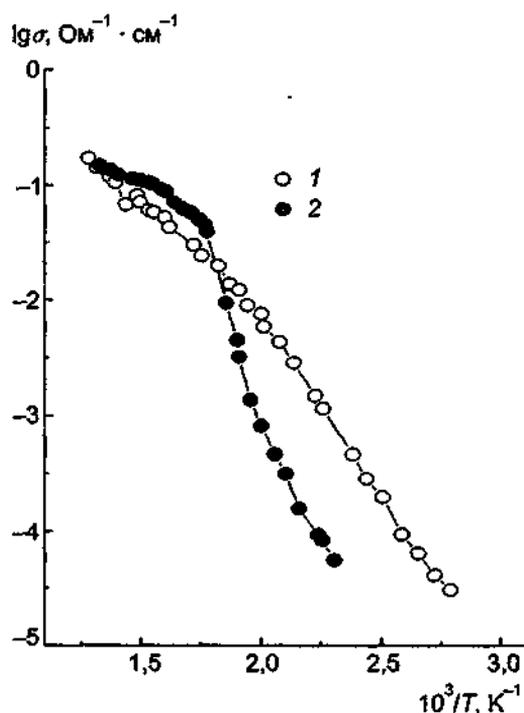


Рис. IV.3.11.6. Температурные зависимости проводимости двойных бромидов (по данным [25]).

1 — Li_2MnBr_4 ; 2 — Li_2CdBr_4 .

Наряду с двойными хлоридами высокую ионную проводимость имеют и двойные бромиды Li_2MnBr_4 и Li_2CdBr_4 [25, 44, 45] (рис. IV.3.11.6 и табл. 4).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Лидьярд А Ионная проводимость кристаллов / Пер с англ М, 1962
- 2 Sharon M, Pradhananga R.R // J Solid State Chem 1981 Vol 40, N 1 P 20
- 3 Пятунин М Д, Сторонкин А В, Василькова И В // Вестн Ленингр ун-та 1973 № 4 С 52
- 4 Сторонкин А В, Василькова И В, Пятунин М Д // Журн физ химии 1973 Т XLVII, № 1 С 46
- 5 Weppner W, Huggins R.A // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 1 P 3
- 6 Cerisier J, Pavladeau P, Elhaidouri A E e a // CR Acad Sci Paris 1987 T 305 Ser II P 1349
- 7 Weppner W, Huggins R.A // Phys Lett 1976 Vol 58A, N 4 P 245
- 8 Weppner W, Huggins R.A // J Electrochem Soc 1977 Vol 124, N 1 P 35
- 9 Pavladeau P, Venien J P, Spiesser M, Rouxel J // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N 3 P 231
- 10 Spiesser M, Pavladeau P, Guillot C, Cerisier J // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 103
- 11 Yamada K, Kinoshita M, Hosokawa K, Okuda T // Bull Chem Soc Japan 1993 Vol 66, N 5 P 1317
- 12 Tomita Y, Yamada K, Ohki H, Okuda T // Bull Chem Soc Japan 1997 Vol 70, N 10 P 2405
- 13 Lutz H D, Schmidt W, Haeseler H // Z Anorg Allg Chem 1979 Bd 453, N 1 S 121
- 14 Lutz H D, Schmidt W, Haeseler H // J Phys Chem Solids 1981 Vol 42, N 4 P 287
- 15 Cros C, Hanebali L, Latte L e a // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 139
- 16 Kanno R, Takeda Y, Takahashi A e a // J Solid State Chem 1987 Vol 71, N 1 P 196
- 17 Lutz H D, Patrik M, Schneider M, Wickel Ch // Z Kristallogr 1997 Bd 212 S 418
- 18 Kanno R, Takeda Y, Yamamoto O // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 153
- 19 Lutz H D, Schmidt W, Steiner H J // Z Anorg Allg Chem 1991 Bd 604 S 39
- 20 Kanno R, Takeda Y, Takahashi A e a // J Solid State Chem 1987 Vol 71, N 1 P 189
- 21 Van Loon C J J, de Jong J // Acta Cryst. 1975 Vol B31 P 2549
- 22 Lutz H D, Schneider M // Z Naturforsch 1990 Bd 45b S 1543
- 23 Kanno R, Takeda Y, Yamamoto O // Mat. Res Bull 1981 Vol 16, N 8 P 999
- 24 Soubeyroux J L, Cros C, Gang W e a // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 4 P 293
- 25 Schmidt W, Lutz H D // Ber Bunsenges Physik Chem 1984 Bd 88, N 8 S 720
- 26 Kanno R, Takeda Y, Takeda K, Yamamoto O // J Electrochem Soc 1984 Vol 131, N 3 P 469
- 27 Kanno R, Takeda Y, Yamamoto O e a // Solid State Ionics 1986 Vol 20, N 2 P 99
- 28 Kanno R, Takeda Y, Yamamoto O // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt II P 1276
- 29 Steiner H J, Lutz H D // J Solid State Chem 1992 Vol 99, N 1 P 1
- 30 Wickel Ch, Zhang Z, Lutz H D // Z Anorg Allg Chem 1994 Bd 620 S 1537
- 31 Wickel Ch, Senker J, Lutz H D // Cryst Res Technol 1996 Vol 31 P 881
- 32 Wickel Ch, Lutz H D // Z Kristallogr 1998 Bd 213 S 27
- 33 Paric M, Lutz H D // Mat Res Bull 1997 Vol 32, N 8 P 1073
- 34 Kanno R, Takeda Y, Matsumoto A e a // J Solid State Chem 1988 Vol 75, N 1 P 41
- 35 Kanno R, Takeda Y, Takahashi A e a // J Solid State Chem 1988 Vol 72, N 2 P 363
- 36 Lutz H D, Kuske P, Wussow K // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt II P 1282
- 37 Lutz H D, Kuske P, Pfitzner A // Ber Bunsenges Physik Chem 1989 Bd 93, N 11 S 1340
- 38 Lutz H D, Pfitzner A, Wickel Ch // Solid State Ionics 1991 Vol 48, N 1/2 P 131
- 39 Lutz H D, Steiner H-J, Wickel Ch // Solid State Ionics 1997 Vol 95, N 3/4 P 173
- 40 Wussow K, Haeseler H, Kuske P e a // J Solid State Chem 1989 Vol 78, N 1 P 117
- 41 Spector J, Villeneuve G, Hanebali L, Cros C // Mat Lett 1982 Vol 1, N 2 P 43
- 42 Eckstein G A, Eckold G, Schmidt W e a // Solid State Ionics 1998 Vol 111, N 3/4 P 283
- 43 Catlow C R A, Wolf M L // Proc R Soc London Ser A 1987 Vol 413 P 201
- 44 Lutz H D, Schmidt W, Haeseler H // J Solid State Chem 1985 Vol 56, N 1 P 21
- 45 Lutz H D, Schneider M, Kuske P, Steiner H J // Z Anorg Allg Chem 1991 Bd 592 S 106

3.12. Твердые электролиты в оксидных квазибинарных системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, Fe, Zn, Zr, Ti, Sn, Nb, Ta, In, Ti, P, B, C, La}$)

В этом разделе будут рассмотрены различные группы ТЭЛ систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ с разным кристаллическим строением и различными электрическими характеристиками.

3.12.1. Соединения со структурой антифлюорита Как известно, оксид лития имеет структуру антифлюорита (см. подробнее гл. IV § 3, раздел 3.5), и его проводимость невелика: даже при 400°C $\sigma \sim 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [1, 2]. Оксид лития, однако, очень чувствителен к присутствию следов воды и углекислого газа в атмосфере.

В системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}$ существуют соединения Li_5AlO_4 , Li_5GaO_4 , Li_5FeO_4 и Li_6ZnO_4 , структура которых типа антифлюорита [3-6]. Li_5MO_4 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$) имеют две ромбические упорядоченные модификации, основанные на искаженной структуре антифлюорита Li_2O : переход из низкотемпературной α -фазы в высокотемпературную β -фазу лежит между 700 и 800°C . В кристаллической структуре существует много вакансий (поскольку в идеальной решетке антифлюорита отношение "число катионов/число анионов" должно быть равно 2), и структурная формула может быть записана в виде $\text{Li}_3\Box_2\text{M}^{3+}\text{O}_4$ и $\text{Li}_6\Box\text{Zn}^{2+}\text{O}_6$ (где \Box — вакансия). Проводимость образцов в очень сильной степени зависит от содержания воды в образцах (все фазы очень гигроскопичны), поскольку при этом образуется LiOH . Плавление LiOH (около 400°C) приводит к резкому увеличению проводимости гигроскопичных материалов. Безводные образцы показывают проводимость $10^{-4}-10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 500°C (рис. IV 3.12.1). Высокотемпературная β -фаза быстрым охлаждением может быть застabilизирована до комнатной температуры. Проводимость β -фазы примерно на порядок выше, чем α -фазы (при тех же температурах (рис. IV.3.12.2)).

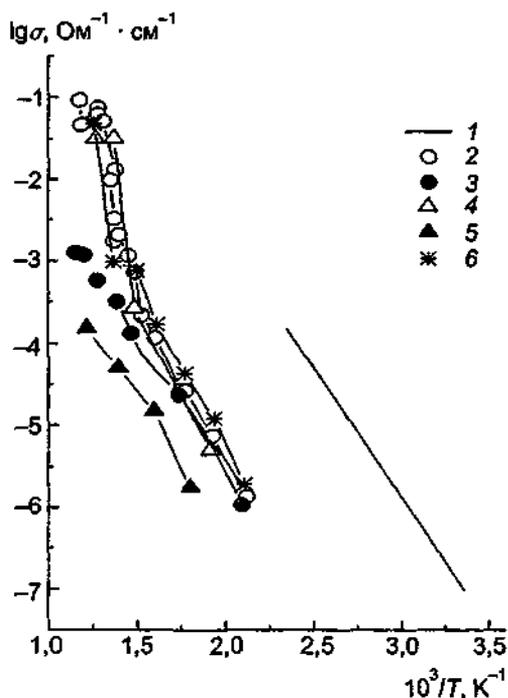


Рис IV 3 12 1 Температурные зависимости проводимости

1 — Li_5TlO_4 (по данным [9]), 2, 3 — Li_5AlO_4 2 — измерения во влажной атмосфере, 3 — измерения в сухой атмосфере (по данным [5]), 4, 5 — Li_5GaO_4 4 — измерения во влажной атмосфере, 5 — измерения в сухой атмосфере (по данным [5]), 6 — Li_5FeO_4 , измерения в сухой атмосфере (по данным [8])

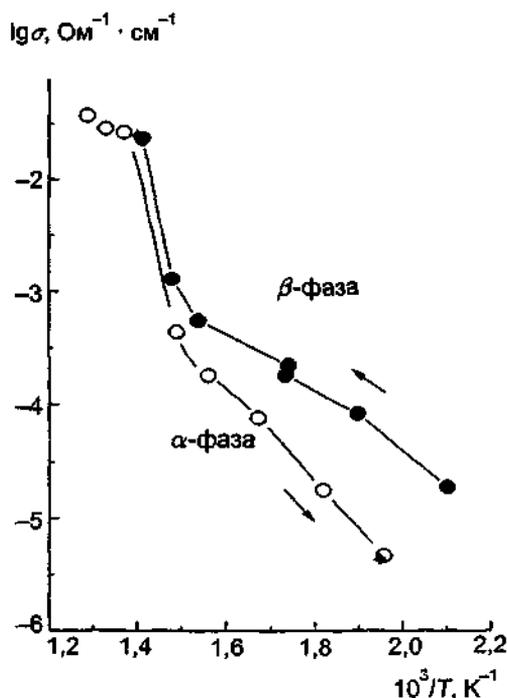


Рис IV 3 12 2 Температурные зависимости проводимости α - и β -фаз Li_5AlO_4 (по данным [8])

Наилучшие показатели электропроводности обнаруживает соединение Li_5TlO_4 [9] — до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 250°C . Литий-галлиевый оксид в отличие от выше рассмотренных сложных литиевых оксидов имеет одну тетрагональную фазу. Однако высокая чувствительность соединения к H_2O и CO_2 затрудняет синтез образцов с воспроизводимыми параметрами.

Для улучшения электрофизических характеристик были осуществлены различные типы замещений с образованием твердых растворов. В работе Шеннона с соавторами [10] синтезированы твердые растворы $\text{Li}_{5-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x < 0,4$): максимальное значение проводимости наблюдается для состава с $x = 0,4$ ($\sigma = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C , см. рис. IV.3.12.1).

В работах Гринблатт с сотр. [8, 11] были изучены нестехиометрические фазы на основе закаленных β -фаз Li_5MO_4 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$). Введение Zn приводит к образованию твердых растворов $\text{Li}_{5-2x}\text{Zn}_x\text{MO}_4$ и $\text{Li}_{5+7x}\text{M}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$. В случае увеличения концентрации катионных вакансий в кристаллической структуре возрастания проводимости не наблюдалось; в то время как рост числа катионов лития приводит к повышению электропроводности, как показано на рис. IV.3.12.3. Наивысшие значения проводимости (при 300°C) $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-3}$ и $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ отмечены для $\text{Li}_{5,9}\text{Al}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}_4$, $\text{Li}_{5,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{5,4}\text{Ga}_{0,6}\text{Zn}_{0,6}\text{O}_4$ соответственно.

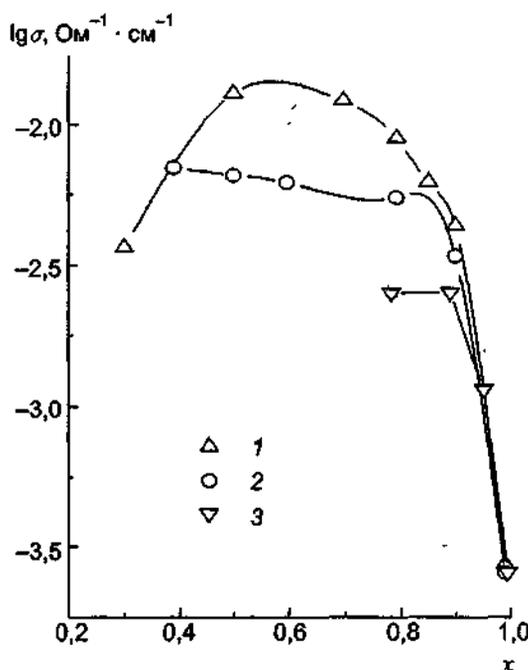


Рис. IV.3.12.3. Концентрационные зависимости проводимости твердых растворов $\text{Li}_{5+x}\text{M}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ при $T = 350^\circ\text{C}$ (по данным [8]).
1 — $M = \text{Fe}$; 2 — $M = \text{Ga}$; 3 — $M = \text{Al}$.

Транспортные характеристики твердых растворов $\beta\text{-Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,40$) значительно уступают свойствам Zn-замещенных нестехиометрических фаз, однако твердые растворы $\beta\text{-Li}_{5+x}\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ имеют достаточно высокую σ ($\sigma_{\text{max}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C для $x = 0,3$). Как следует из рис. IV.3.12.3, твердые растворы $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ с тетрагональной симметрией имеют большую ионную проводимость и меньшие значения энергии активации, чем для $\text{Li}_{5+x}\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ и $\text{Li}_{5+x}\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ с аналогичными структурами и теми же значениями концентраций ионов лития. Эти результаты показывают, что основную роль в увеличении σ играет размерный фактор: больший радиус иона Fe^{3+} по сравнению с Ga^{3+} и Al^{3+} создает оптимальные размеры каналов проводимости для ионов лития в соединениях Li_5MO_4 .

К соединениям со структурой антифлюорита также относится Li_2NH , имеющий проводимость $3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре, энергия активации $E_{\sigma T} = 0,58 \text{ эВ}$ [12].

3.12.2. Соединения $Li_nM_xO_6$ ($n = 6, 7$ и 8 , M — металл IV, V и VI групп) со структурой типа CdI_2 . Высокая ионная проводимость Li_3ZrO_6 , Li_3SnO_6 , Li_7NbO_6 , Li_7TaO_6 и $Li_6In_2O_6$ была впервые обнаружена в 1979 г. Делма с соавторами [13, 14] (см. также работу [15]); затем было сообщено о синтезе еще нескольких литий-гексаоксометаллов: Li_8HfO_6 , Li_8CeO_6 [16] и Li_7BiO_6 [17]. Структура всех соединений характеризуется наличием октаэдрических слоев типа CdI_2 (слои из комплексов $[Li_2M^{IV}O_6]_n$ или $(Li\Box M^{IV}O_6)_n$ и $(In_2\Box O_6)_n$, где \Box — структурная вакансия), между которыми находятся 6 ионов лития в тетраэдрических позициях. Структурная формула записывается в виде $Li_6^{tet}(Li_nM_n\Box_c)^{oct}O_6$, и $a + b + c = 3$; таким образом, кристаллическая решетка имеет псевдодвумерный характер. Данные ЯМР указывают [16] на высокую подвижность ионов лития в октаэдрических слоях, поэтому проводимость возрастает в ряду $Li_8MO_6 \rightarrow Li_3[In_2\Box]O_6 \rightarrow Li_6[LiM\Box]O_6$ (рис. IV.3.12.4).

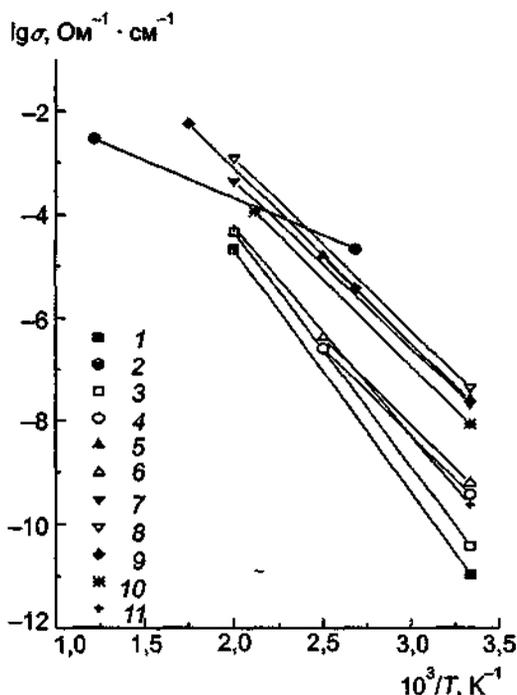


Рис. IV.3.12.4 Температурные зависимости проводимости ионных проводников $Li_nM_xO_6$ (по данным [12, 14–16, 18])

1 — Li_3ZrO_6 , 2 — Li_3ZrO_6 , 3 — Li_3SnO_6 , 4 — Li_6SnO_6 , 5 — Li_8CeO_6 , 6 — Li_8HfO_6 , 7 — Li_7NbO_6 , 8 — Li_7TaO_6 , 9 — Li_7BiO_6 , 10 — Li_7TaO_6 , 11 — $Li_6In_2O_6$

Действительно, в Li_3MO_6 все кристаллографические позиции полностью заселены, что создает неблагоприятные условия для ионного транспорта. В $Li_6In_2O_6$ нет ионов лития в октаэдрических слоях, но наличие вакансий позволяет осуществляться ионному переносу в направлении, перпендикулярном слоям. В Li_7MO_6 перенос возможен по всем направлениям, особенно вдоль октаэдрических слоев. Характеристики электропроводности материалов Li_nMO_6 приведены в таблице и на рис. IV.3.12.4. (Высокие значения σ для Li_8CeO_6 связаны, как считают авторы работы [18], с примесями Ca^{2+} , которые вносят вакансии в образующийся твердый раствор $Li_6^{tet}[Li_{2-2x}Ca_xCe\Box]^{oct}O_6$.) Обращает на себя внимание тот факт, что энергия активации проводимости соединений Li_7MO_6 ($M = Ta, Nb, Bi$) примерно одинаковы, несмотря на значительное изменение размеров ионов M от 0,76 Å для Bi^{5+} до 0,64 Å для Ta^{5+} .

Попытки увеличить электропроводность Li_7TaO_6 за счет различных атомных замещений не дали существенного эффекта. твердые растворы $Li_7Ta_{0,7}Nb_{0,3}O_6$, $Li_7Ta_{0,6}Bi_{0,4}O_6$, $Li_{7,4}Ta_{0,6}Zr_{0,4}O_6$ и $Li_{6,6}Ca_{0,2}TaO_6$ показывают проводимость (при 200°C) $4,3 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$ и $1,6 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹ по сравнению с $\sigma = 1,1 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹ для "чистого" Li_7TaO_6 [19].

3.12.3. Система Li_2O — TiO_2 . В системе Li_2O — TiO_2 существует четыре стабильных фазы: Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $Li_4Ti_5O_{12}$ и $Li_2Ti_3O_7$ [20]. Ниже будет рассмотрен титанат лития $Li_2Ti_3O_7$ со структу-

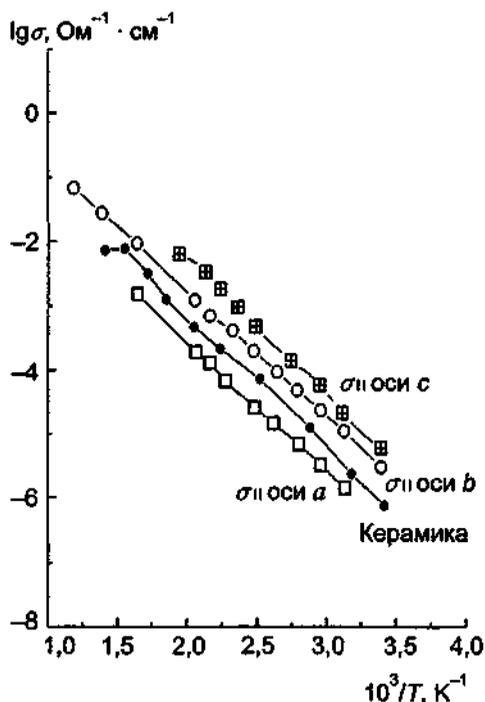


Рис IV 3 12 5 Температурные зависимости проводимости $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (по данным [24])

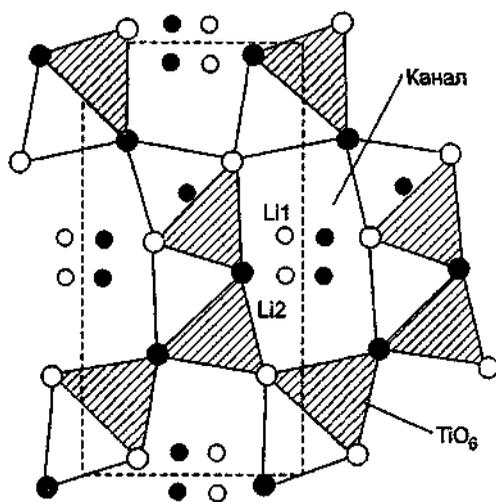
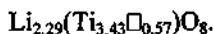


Рис IV 3 12 6 Структура $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ типа рамделита проекция на плоскость ab (перпендикулярно к направлению каналов проводимости) (по данным [26])

рой рамделита (типа MnO_2), обладающий достаточно высокой ионной проводимостью (таблица) [21, 22]. В этом соединении обнаружена [23, 24] анизотропия транспортных свойств (рис. IV 3.12 5). Монокристаллы $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ были получены [25] из расплава быстрой закалкой (поскольку фаза термодинамически стабильна при $T > 940^\circ\text{C}$). Анизотропия проводимости согласуется с особенностями кристаллической структуры [26], в которой можно выделить туннели, вытянутые вдоль оси c (рис. IV 3 12.6) Поскольку ионов титана не хватает для заселения всех октаэдрических позиций, то структурная формула титаната лития может быть записана в виде $\{\text{Li}_{1,72}\square_{2,28}\}[(\text{Ti}_{3,43}\text{Li}_{0,57})\text{O}_8]$, где \square — структурная вакансия. В квадратных скобках указаны октаэдры вне каналов, и в них все позиции заняты полностью. Как видно из рис. IV 3.12.5, максимальная проводимость наблюдается вдоль оси c , как и следовало предположить из рассмотрения кристаллической структуры. Однако обращает на себя внимание тот факт, что анизотропия σ не столь велика, как это можно было бы ожидать из рассмотрения туннельной структуры кристалла. Кроме того, электропроводность монокристалла сравнима с проводимостью поликристаллической керамики [24, 27, 28]. Это связано, по мнению Миккельсена с соавторами [24, 29], с наличием ионов лития в октаэдрических (“титановых”) позициях, что позволяет катионам Li^+ перемещаться в направлениях, перпендикулярных оси c . Более подробно проблема обсуждается в т II

Вместе с тем согласно нейтронографическим данным [30] структурная формула титаната лития может описываться с помощью соотношения



В пользу такой структурной формулы свидетельствуют и данные ядерного магнитного резонанса, поскольку в спектрах ^7Li ЯМР наблюдается лишь один резкий пик, отвечающий только одному сорту кристаллографических позиций для катионов Li^+ .

Электропроводность литийпроводящих материалов

Соединение	$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Температурный интервал	Литература
Li_5AlO_4 α -фаза	$\sigma = 9 \exp(-0,65/kT)$	25–600°C	[4]
$\text{Li}_{4,6}\text{Al}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$	$\sigma T = 7,3 \cdot 10^3 \exp(-0,69/kT)$	85–230°C	[10]
$\text{Li}_{5,9}\text{Al}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}_4$	$\sigma = 45,7 \exp(-0,51/kT)$	100–400°C	[8]
Li_8ZrO_6	$\sigma = 4,55 \cdot 10^4 \exp(-0,93/kT)$	20–400°C	[13]
	$\sigma T = 0,435 \exp(-0,39/kT)$	$T < 426 \text{ K}$	[15]
	$\sigma T = 4,37 \cdot 10^3 \exp(-0,54/kT)$	$426 < T < 883 \text{ K}$	[15]
	$\sigma T = 8,86 \cdot 10^6 \exp(-1,07/kT)$	$T > 833 \text{ K}$	[15]
Li_8SnO_6	$\sigma = 6,54 \cdot 10^4 \exp(-0,91/kT)$	20–400°C	[13]
	$\sigma = 71 \exp(-0,67/kT)$	20–200°C	[16]
Li_8HfO_6	$\sigma = 1,15 \cdot 10^2 \exp(-0,67/kT)$	20–200°C	[16]
Li_8CeO_6	$\sigma = 4,12 \cdot 10^3 \exp(-0,67/kT)$	20–200°C	[16]
Li_7NbO_6	$\sigma = 1,27 \cdot 10^3 \exp(-0,64/kT)$	20–400°C	[13]
Li_7TaO_6	$\sigma = 5,37 \cdot 10^3 \exp(-0,66/kT)$	20–400°C	[13]
Li_7BiO_6	$\sigma = 5,43 \cdot 10^3 \exp(-0,68/kT)$	20–200°C	[16]
$\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$	$\sigma = 6,21 \cdot 10^3 \exp(-0,80/kT)$	20–400°C	[13]
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\sigma T = 7,7 \cdot 10^3 \exp(-0,46/kT)$, $\sigma \parallel$ оси a		[24]
	$\sigma T = 2,92 \cdot 10^4 \exp(-0,44/kT)$, $\sigma \parallel$ оси b		[24]
	$\sigma T = 1,94 \cdot 10^5 \exp(-0,47/kT)$, $\sigma \parallel$ оси c		[24]
	$\sigma T = 1,74 \cdot 10^4 \exp(-0,46/kT)$, поликристалл		[24]
	$\sigma T = 1,65 \cdot 10^4 \exp(-0,46/kT)$, поликристалл		[27]
	$\sigma T = 1,06 \cdot 10^4 \exp(-0,47/kT)$, поликристалл		[28]

Термодинамические характеристики $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ были изучены в [31], а процессы интеркаляции ионов лития в титанате лития со структурой рамсделита подробно рассмотрены в [28, 32].

Поскольку фаза $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ термодинамически нестабильна при пониженных температурах, в [33] была сделана попытка заставить высокотемпературную фазу введением оксида бария. Наивысшие значения проводимости имеет состав $0,20\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,07\text{BaO} \cdot 0,73\text{TiO}_2$ ($\sigma = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C); структура полученных фаз все же несколько отличается от структуры рамсделита.

3.12.4. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ существуют по крайней мере три химических соединения: LiPO_3 , Li_3PO_4 и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [34, 35]. Ионная проводимость Li_3PO_4 уже обсуждалась ранее (см. гл. IV. § 3, раздел 3.2). Однако и пирофосфат лития $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ также является ионным проводником с $\sigma \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 500°C [36]. При переходе ($T = 645^\circ\text{C}$) в высокотемпературную фазу проводимость скачкообразно возрастает примерно в пять раз и энергия активации снижается в 2 раза (от 1,67 до 0,89 эВ). Электропроводность пирофосфата лития существенно повышается при гетероэлектронном замещении: проводимость твердых растворов $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ возрастает почти в 2 раза [36, 37].

3.12.5. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Синтезированный в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ортоборат лития Li_3BO_3 имеет кристаллическую структуру, построенную из литиевых $[\text{LiO}_4]$ - и $[\text{LiO}_3]$ -полиэдров и планарных $[\text{BO}_3]$ -групп [10]. В Li_3BO_3 все литиевые позиции полностью заселены, поэтому ионная проводимость низка (однако по данным [38] она составляет около $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C). В твердых растворах $\text{Li}_{2-x}\text{B}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0,2$) проводимость увеличивается за счет образования литиевых вакансий: нестехиометрическая фаза $\text{Li}_{2,8}\text{B}_{0,8}\text{C}_{0,2}\text{O}_3$ (т.е. твердый раствор с максимальным содержанием допанта) показывает $\sigma = 6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C с энергией активации 0,66 эВ (при $T > 200^\circ\text{C}$) [10].

Соединение $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ является квазиодномерным ионным проводником [39–42].

3.12.6. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Карбонат лития Li_2CO_3 имеет [10, 43] невысокую ионную проводимость ($\sigma < 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C), что обусловлено строением кристалла: кристаллическая решетка построена из изолированных пар тетраэдров LiO_4 , соединенных общими ребрами, поэтому позиции лития разделены друг с другом. Однако введение дополнительных катионов лития, которые занимают промежуточные позиции, улучшает возможности переноса ионов Li^+ , что и отражается на повышении

проводимости Действительно, в твердых растворах $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_2\text{O}_7$ ($0 < x < 0,7$) величина σ достигает $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300°C при $x = 0,25$ с соответствующей энергией активации $0,58 \text{ эВ}$ [10].

3.12.7. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$, помимо Li_8ZrO_6 (см выше), существуют соединения Li_2ZrO_3 и Li_4ZrO_4 , которые являются ионными проводниками [44, 45] И хотя их ионная проводимость невелика — $\sigma = 3,3 \cdot 10^{-7}$ и $3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300°C , эти материалы термодинамически стабильны в контакте с литием и поэтому могут представлять интерес При изотопном замещении ^7Li на ^6Li в метацарконате лития Li_2ZrO_3 наблюдается уменьшение σ [45]

3.12.8. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3$ В системе $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{La}_2\text{O}_3$ не удалось [46] получить однофазного материала в пределах $0,67 < x < 0,86$ образцы представляли смесь оксида лития с твердым раствором на основе лантаната лития В интервале температур $400-550^\circ\text{C}$ проводимость керамики составляла $0,35-0,50 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$

В заключение раздела отметим, что Хелстрем и Ван Гул [47] рассмотрели термодинамическую стабильность многих тройных оксидов, находящихся в контакте с металлическим литием

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Huggins R.A // *Electrochim Acta* 1977 Vol 22, N 7 P 773
- 2 Chadwick A V, Flack K W, Strange J H // *Solid State Ionics* 1988 Vol 28/30, pt I P 185
- 3 Raurick I D, Ho C, Huggins R.A // *Mat. Res Bull* 1976 Vol 11 P 953
- 4 Johnson R.T, Jr, Biefeld R.M, Keck J.D // *Mat Res Bull* 1977 Vol 12 P 577
- 5 Johnson R.T, Jr, Biefeld R.M // *Mat Res Bull* 1979 Vol 14 P 537
- 6 Biefeld R.M, Johnson R.T, Jr // *J Solid State Chem* 1979 Vol 29 P 393
- 7 Biefeld R.M, Johnson R.T, Jr // *J Electrochem Soc* 1979 Vol 126, N 1 P 1
- 8 Esaka T, Greenblatt M // *J Solid State Chem* 1987 Vol 71, N 1 P 164
- 9 Nagano M, Greenblatt M // *Solid State Ionics* 1987 Vol 24, N 2 P 169
- 10 Shannon R.D, Taylor B E, English A D, Berzius T // *Electrochim Acta* 1977 Vol 22, N 7 P 783
- 11 Esaka T, Greenblatt M // *Solid State Ionics* 1986 Vol 21, N 3 P 255
- 12 Boukamp B A, Huggins R.A // *Phys Lett A*, 1979 Vol 72A, N 6 P 464
- 13 Delmas C, Maazaz A, Guillen F e a. // *Mat. Res Bull* 1979 N 10 P 619
- 14 Senegas J, Villepastour A M, Delmas C // *J Solid State Chem* 1980 Vol 31 P 103
- 15 Ohno H, Konishi S, Nagasaki T e a. // *J Nucl Mat* 1985 Vol 132, N 3 P 222
- 16 Brice J-F, Ramdani A // *Mat Res Bull* 1981 Vol 16, N 12 P 1487
- 17 Nomura E, Greenblatt M // *J Solid State Chem* 1984 Vol 52, N 1 P 91
- 18 Brice J-F, Malaman B, Steinmetz J, Ramdani A // *J Solid State Chem* 1983 Vol 50, N 3 P 312
- 19 Nomura E, Greenblatt M // *Solid State Ionics* 1984 Vol 13, N 3 P 249
- 20 Esquerdo G West A R // *Mat Res Bull* 1980 Vol 15, N 11 P 1655
- 21 Weppner W, Huggins R.A // *J Electrochem Soc* 1977 Vol 124 P 35
- 22 Колотыркин В И, Метлин Ю Г, Третьяков Ю Д // *Вестн Моск ун-та. Сер Химия* 1978 Т 19, № 5 С 595
- 23 Boyce J B, Mikkelsen J C // *Bull Amer Phys Soc* 1976 Vol 21 P 285
- 24 Boyce J B, Mikkelsen J C, Jr // *Solid State Commun* 1979 Vol 31 P 741
- 25 Mikkelsen J C, Jr // *J Cryst. Growth* 1979 Vol 47, N 5/6 P 659
- 26 Morosin B, Mikkelsen J C, Jr // *Acta Cryst* 1979 Vol B35, N 4 P 798
- 27 Моисеев А П, Памятных А Ю, Третьяков Ю Д // *Изв АН СССР Неорг материалы* 1980 Т 16, № 12 С 2193
- 28 Gartner S, Bohnke C, Bohnke O, Fourquet J L // *Solid State Ionics* 1996 Vol 83, N 3/4 P 323
- 29 Buckley R G, Clayman B P, Mikkelsen J C, Jr // *Phys Rev B* 1982 Vol 26, N 12 P 6509
- 30 Abrahams I, Bruce P G, David W I F, West A R // *J Solid State Chem* 1986 Vol 78, N 1 P 170
- 31 Kolotyrykin V I, Kessler J A, Shchelkotonov V A e a. // *Thermochim Acta* 1981 Vol 43, N 1 P 27
- 32 Chen C J, Greenblatt M // *Mat Res Bull* 1985 Vol 20 P 1347
- 33 Zheng W J, Okuyama R, Esaka T, Iwahara H // *Solid State Ionics* 1989 Vol 35, N 2 P 235
- 34 Markowitz M M, Harris R.F, Hawley W N // *J Inorg Nucl Chem* 1961 Vol 22, N 3/4 P 293
- 35 Osterheld R.K // *J Inorg Nucl Chem* 1968 Vol 30, N 12 P 3173
- 36 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш, Апарина Е Р, Коровенкова Е С // *Электрохимия* 1992 Т 28, № 8 С 1240
- 37 Шехтман Г Ш, Бурмакин Е И, Коровенкова Е С // *Электрохимия* 1997 Т 33, № 5 С 552
- 38 Gaur K, Pathak A J, Lal H B // *J Mat Sci* 1988 Vol 23, N 12 P 4257
- 39 Алиев А Э, Бурак Я В, Лысейко И Т // *Изв АН СССР Неорг материалы* 1990 Т 26, № 9 С 1991
- 40 Алиев А Э, Бурак Я В, Воробьев В В и др // *Физ тв тела* 1990 Т 32, № 9 С 2826
- 41 Abdulchalikova N R, Aliev A E // *Synth Metals* 1995 Vol 71, N 1/3 P 1929
- 42 Aliev A E, Kholmanov I N, Khabibullaev P K // *Solid State Ionics* 1999 Vol 118, N 1 P 111

3.13. Твердые электролиты в квазитройных системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y-\text{A}_2\text{B}$

3.13.1. Алюмосиликаты лития в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Среди алюмосиликатов лития наиболее изученным является β -эвкрипитт LiAlSiO_4 , отвечающий композиции $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Это соединение имеет структуру типа β -кварца [1, 2], в которой половина атомов кремния замещена атомами алюминия. Электрическая нейтральность кристалла в целом обеспечивается введением ионов лития. Катионы Li^+ занимают позиции в каналах двух разных типов (А и В), вытянутых вдоль оси c . В каждой элементарной ячейке на три Li^+ приходится 6 позиций двух кристаллографически неэквивалентных наборов (в двух каналах). При комнатной температуре наблюдается упорядоченное расположение ионов лития, а по мере возрастания температуры литий начинает перемещаться на свободные позиции.

Для исследования физико-химических свойств β -эвкрипитта были использованы как керамические образцы, полученные по стандартной методике твердофазного синтеза [3,4], так и монокристаллы. Для выращивания монокристаллов был применен раствор-расплавный метод [5-7]. Синтез бесцветных, хорошего качества кристаллов LiAlSiO_4 был осуществлен из смеси $\text{LiAlSiO}_4 \cdot \text{LiF} \cdot \text{AlF}_3 = 20,3:54,3:25,4$ (масс %), минерализатором служила пятиокись ванадия V_2O_5 . При охлаждении платинового тигля от 1160 до 1025°C со скоростью 3 град /ч выросли кристаллы в форме гексагональных бипирамид размером до 20 мм.

Измерения электропроводности монокристаллов указывают на сильную анизотропию (рис. IV.3.13.1): при 500°C величина σ , измеренная вдоль оси c , на 3 порядка превосходит σ ,

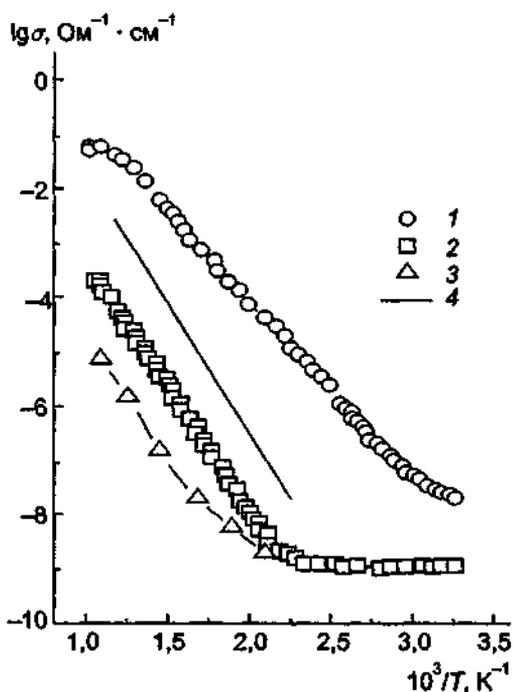


Рис IV.3.13.1 Температурные зависимости проводимости β -эвкрипитта.

1 — ионная проводимость, σ || оси c (по данным [7]), 2 — ионная проводимость, $\sigma \perp$ оси c (по данным [7]), 3 — электронная проводимость (по данным [7]), 4 — ионная проводимость (по данным [4])

измеренную в направлении, перпендикулярном гексагональной оси. Такой результат не является неожиданным, так как полностью соответствует особенностям кристаллической структуры. Проводимость поликристаллической керамики существенно ниже [4]: $\sigma = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 400°C по сравнению с $\sigma \approx 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для монокристалла. Соответственно энергии активации проводимости составляют 0,74 и 0,96 эВ, что отражает факт сильной анизотропии ионного транспорта.

Одномерный характер ионного переноса подтверждается и изучением процессов диффузии Li^+ методами ЯМР [8–11]. Анализ тонкой структуры линий спектра магнитного резонанса на ядрах ^7Li , а также характер температурной зависимости линий свидетельствуют, по мнению Бринкмана с сотр. [10, 11], о 1-D кооперативном движении ионов Li^+ вдоль гексагональной оси c .

Интересно отметить, что фазовый переход типа порядок — беспорядок при 460°C , при котором происходит статистическое разупорядочение катионов лития по всем кристаллографически доступным позициям, не проявляется при измерениях проводимости на низких частотах (менее 1 МГц) [3, 7]. Однако этот переход удалось зафиксировать при измерении σ в микроволновом диапазоне на частоте 9 ГГц [12].

Микроструктурные аспекты ионного переноса в β -эвкриптите были изучены при анализе квазиупругого рассеяния нейтронов [13, 14]. Результаты когерентного рассеяния указывают на сильную корреляцию между ионами Li^+ (до 800°C) как в каналах проводимости, так и между соседними (различными) каналами. Данные некогерентного нейтронного рассеяния подтверждают модель прыжковой диффузии ионов Li^+ в каналах вдоль оси c : расстояние перескока оценивается равным $c/3$ (c — параметр элементарной ячейки), что согласуется со структурными данными.

Для улучшения электрофизических характеристик LiAlSiO_4 были предприняты попытки создания в структуре литиевых вакансий за счет избытка кремния [15]. Проводимость твердых растворов $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ возрастала очень незначительно, и на ней в большей степени сказывались искажения кристаллической структуры, а не образование вакансий.

Возникновение литиевых вакансий происходит и в результате замещения $\text{Si} \rightarrow \text{P}$. Для нестехиометрических фаз $\text{Li}_{1-x}\text{AlSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 0,4$) характерно увеличение σ и уменьшение энергии активации [16]: максимальное значение $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C отмечено для $x = 0,4$, энергия активации — 0,8 эВ. По мнению авторов [16], в твердых растворах ионы лития занимают новый тип позиций, в котором Li^+ слабо связан с каркасом, что и приводит к улучшению транспортных характеристик.

β -сподумен ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) соответствует композиции $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ и имеет структуру, производную от кеатита (кеатит — одна из фаз кварца, существующая при высоких давлениях и температурах) [4, 17]. В $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 1/3 атомов кремния случайным образом замещена на ионы Al, и компенсирующие отрицательный заряд каркаса ионы лития занимают два типа позиций. Первый тип находится в широких каналах (c диаметром около 3 Å), ориентированных вдоль оси a , а второй — в более узких каналах, вытянутых вдоль оси c . Катионы лития не полностью заселяют позиции, что и обеспечивает ионный транспорт.

Монокристаллы β -сподумена получали раствор-расплавным методом: в качестве флюса использовали смесь $\text{LiF}:\text{AlF}_3$ (в отношении 6:1). При охлаждении раствора от 1100 до 950°C вырастали кристаллы размером до нескольких миллиметров [17].

Измерения электропроводности были осуществлены как на керамике [4], так и на монокристаллах вдоль кристаллографических осей a и c [17] (рис. IV.3.13.2). Значения σ , измеренные вдоль различных направлений, практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии анизотропии. Такой несколько неожиданный результат говорит о том, что основную роль при переносе Li^+ в β -сподумене играет не геометрия канала, а межионное взаимодействие (эффективный потенциальный рельеф).

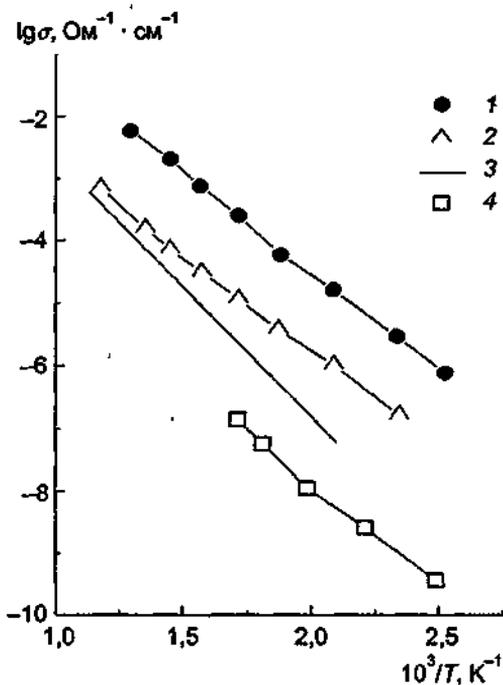


Рис. IV.3.13.2. Температурные зависимости электропроводности β-сподумена.

1 — стекло (по данным [17]); 2 — стеклокерамика (по данным [17]); 3 — монокристалл (по данным [17]); 4 — керамика (по данным [18]).

24] соединения $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}(\text{Cl}, \text{Br})$, так называемые борациты, кристаллическая структура которых имеет жесткий ажурный каркас B_7O_{12} , построенный из $[\text{BO}_4]$ -тетраэдров и $[\text{BO}_3]$ -тригональных призм. Полиэдры соединяются вершинами и образуют каналы, расположенные вдоль оси a [25]. Ионы лития занимают два типа позиций: октаэдрические Li1 и тетраэдрические Li2, причем их заселенность составляет 94 и 32% соответственно (при 353 К) [25]. Борациты $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}(\text{Cl}, \text{Br})$ испытывают фазовые переходы: так, $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ из высокотемпературной кубической фазы (пр. гр. $\text{F}\bar{4}3\text{c}$) трансформируется в ромбоэдрическую фазу (пр. гр. $\text{R}\bar{3}\text{m}$) при 348 К, а затем при 310 К — в ромбоэдрическую фазу (пр. гр. $\text{R}\bar{3}$). Стабилизировать высокотемпературную фазу удастся посредством частичного замещения хлора на бром. Проводимость образцов $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{0,68}\text{Br}_{0,32}$ составляет $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре и $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C [26]. Твердые растворы $\text{Li}_{4+x}\text{B}_7\text{O}_{12+x/2}(\text{Cl}, \text{Br})$ имеют худшие значения проводимости по сравнению с исходными составами, отвечающими $x = 0$ [24] (табл. 1).

Таблица 1. Электропроводность некоторых литийпроводящих материалов

Соединение	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, E_{\sigma}, \text{ эВ}$	Литература
$\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$ X = Cl	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 10^{-2}, E_{\sigma} = 0,49$	[23, 24]
x = Br	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 5 \cdot 10^{-3}, E_{\sigma} = 0,52$	[23, 24]
$\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{0,68}\text{Br}_{0,32}$	$\sigma(300^\circ\text{C}) \approx 5 \cdot 10^{-3}, E_{\sigma} = 0,53$	[26]
$\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$	$\sigma T = 6,75 \cdot 10^6 \exp(-0,68/kT), \text{ I-фаза}$	[41]
	$\sigma = 1,87 \exp(-0,64/kT), \text{ I-фаза}$	[42]
	$\sigma \approx 420 \exp(-0,56/kT), \text{ J-фаза}$	[38]

Проводимость поликристаллов [4, 18], как видно из рис. IV.3.13.2, ненамного уступает проводимости монокристалла, что также можно было ожидать в связи с двумерным характером ионного переноса рассматриваемого соединения.

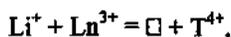
Отметим, что стекла, полученные заalkкой расплавов β-эвкритита и β-сподумена, обладают лучшими электрофизическими характеристиками, чем кристаллические фазы того же состава [4, 17].

3.13.2. Тройные системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). В квазитройных системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) существуют соединения LiMWO_6 со структурой флюорита [19]. Они имеют проводимость (при 150°C) $1,8 \cdot 10^{-6}$ и $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для LiNbWO_6 и LiTaWO_6 соответственно [20, 21]. Повысить ионную проводимость удастся при синтезе твердых растворов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{WO}_6$: максимальное значение $\sigma = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 150°C достигается при $x = 0,25$ [21].

В [22] сообщалось о высокой ионной проводимости фаз $\text{Li}_x(\text{NbO})_4(\text{WO}_3)_{3-x}$. При $x = 2$ $\sigma = 3 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25 и 300°C, при $x = 4 - \sigma = 4,3 \cdot 10^{-6}$ и $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно.

3.13.3. Системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}(\text{Cl}, \text{Br})$. В системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}(\text{Cl}, \text{Br})$ существуют [23,

3.13.4. Системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Nd}$). В системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ существуют двойные бораты $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ [27, 28], в структуре которых возможно создание вакансий за счет гетеровалентного замещения



где \square — структурная вакансия, а $\text{T} = \text{Zr}, \text{Th}$. Образующиеся твердые растворы $\text{Li}_{6-x}\text{Ln}_{1-x}\text{T}_x(\text{BO}_3)_2$ имеют (при 300°C) $\sigma_{\text{max}} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для $\text{Li}_{5,9}\text{Yb}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}(\text{BO}_3)_2$ и $\sigma_{\text{max}} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для $\text{Li}_{5,95}\text{Yb}_{0,95}\text{Th}_{0,05}(\text{BO}_3)_2$ [28].

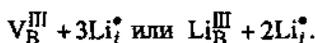
3.13.5. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. В работах [29, 30] указывалось, что образующиеся в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ щелочные бораты типа $\text{Li}_3\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2$, $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})$, $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4$ обладают ионной проводимостью (конкретные величины σ не приводятся).

3.13.6. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{A}_2\text{O}$. В цикле работ [31–34], проведенных под руководством Обросова, были изучены фазовые соотношения в квазибинарных системах $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SiO}_3$, $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_4\text{SiO}_4$, $\text{Li}_3\text{BO}_3-\gamma\text{-LiAlO}_2$, $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_3\text{NbO}_4$, $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_3\text{PO}_4$. Для всех систем характерно наличие областей существования твердых растворов на основе α - и β -модификаций ортобората лития. Как правило, они не превышают 30 мол.% концентрации добавки. Тройных соединений обнаружено не было ни в одной из исследованных систем. Составы с лучшей проводимостью для каждой из систем приведены в табл. 2.

Таблица 2. Максимальные значения электропроводности систем на основе Li_3BO_3 [30–33]

Состав	$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (при 400°C)
0,96 Li_3BO_3 —0,04 Li_3PO_4	$1,77 \cdot 10^{-4}$
0,95 Li_3BO_3 —0,05 Li_3NbO_4	$1,28 \cdot 10^{-4}$
0,96 Li_3BO_3 —0,06 LiAlO_2	$2,15 \cdot 10^{-4}$
0,7 Li_3BO_3 —0,3 Li_2SiO_3	$1,65 \cdot 10^{-4}$
0,2 Li_3BO_3 —0,8 Li_4SiO_4	$4,77 \cdot 10^{-3}$
0,9 Li_3BO_3 —0,1 $\text{Li}_2\text{Be}_2\text{O}_3$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
0,94 Li_3BO_3 —0,03 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$	$1,48 \cdot 10^{-4}$
0,99 Li_3BO_3 —0,005 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$	$1,41 \cdot 10^{-3}$
0,7 Li_3BO_3 —0,3 Li_2CO_3	$1,05 \cdot 10^{-1}$

Скунманом с соотр. [35–38] были обнаружены высокопроводящие составы в системе $x\text{Li}_2\text{O}-\text{BPO}_4$. Допирование фосфата бора BPO_4 ионами лития может быть связано с образованием дефектов в соответствии с двумя моделями:



Таким образом, состав композиции может быть записан в виде $\text{Li}_x\text{B}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 < x < 0,2$). В зависимости от метода приготовления материала (с использованием P_2O_5 — образцов типа А или с применением $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — образцы типа В) составы образцов с максимальной проводимостью несколько различаются: $\sigma_{\text{max}}(25^\circ\text{C}) = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 15 мол. % Li (образцы типа А) и $\sigma_{\text{max}}(25^\circ\text{C}) = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 10 мол. % Li (образцы типа В). Температурные зависимости электропроводности 0,1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{BPO}_4$ (типа А) показаны на рис. IV.3.13.3.

3.13.7. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ Вестом с соотр. были изучены твердые растворы $\text{Li}_{2-4x}\text{Zr}_{1+x}(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0,70$) [39]. Проводимость нестехиометрических фаз варьировалась от 10^{-3} до $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C , и наилучшую проводимость имеет состав $\text{Li}_{0,6}\text{Zr}_{1,35}(\text{PO}_4)_2$, при этом на зависимостях $\sigma(T)$ наблюдается излом в области 300°C (рис. IV.3.13.3).

Низкотемпературная I-фаза так называемой α -Zr(LiPO_4)₂ формы (α -ZLP) была изучена ранее [40, 41]. Ее проводимость составляет $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [41] и $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [42] при 300°C . I-фаза α -ZLP очень чувствительна к парам воды [43].

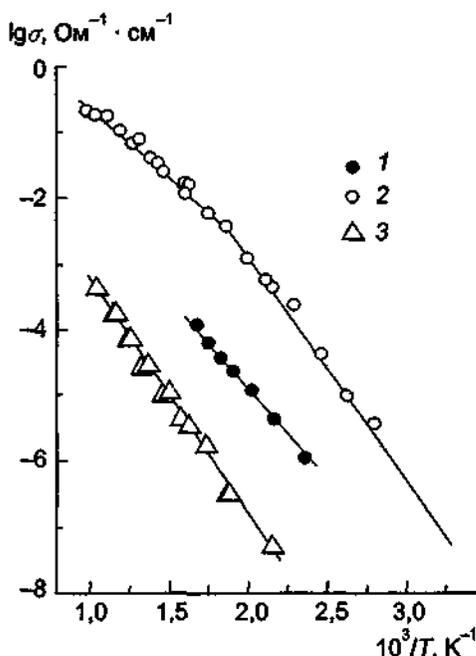


Рис IV 3 13 3 Температурные зависимости проводимости ТЭЛ систем $\text{Li}_{2-4x}\text{Zr}_{1+x}(\text{PO}_4)_2$ (1, 2) и $x\text{Li}_2\text{O}-\text{VPO}_4$ (3)

1 — $x=0$ (по данным [41]), 2 — $x=0,35$ (по данным [39]), 3 — $x=0,1$ (по данным [38])

Другая J-фаза α -формы стабильна выше 650°C и при охлаждении сохраняется до комнатной температуры [42]. Ее проводимость составляет $2 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 25°C и $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300°C (см табл 1)

3.13.8. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{MO}_2$ ($M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$) Высокопроводящая фаза была найдена [44] лишь для системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{TiO}_2$. Состав фазы близок к $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и содержит $0,2\text{Li}_2\text{O}-0,07\text{BaO}-0,73\text{TiO}_2$. Кристаллическая структура синтезированного материала отличается от структуры рамсделита, т.е. введение Ba приводит к искажению каркаса кристалла. Величина электропроводности (при 300°C) составляет $4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ с соответствующей энергией активации $E_a = 0,36 \text{ эВ}$

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Winkler H G F // Acta Cryst. 1948 Vol 1 P 27
- 2 Schulz H, Tscherry V // Acta Cryst B 1972 Vol B28 P 2174
- 3 Biefeld R.M., Johnson R.T., Jr., Baughmann R.J // J Electrochem Soc 1978 Vol 125, N 2 P 179
- 4 Raistrick I D, Ho C, Huggins R A // J Electrochem Soc 1976 Vol 123, N 10 P 1469
- 5 Tscherry V, Schmid R // Z. Kristallogr 1971 Bd 133 S 110
- 6 Schonherr E, Schedler E // J Cryst. Growth 1977 Vol 42, N 1 P 289
- 7 Van Alpen U, Schonherr E, Schulz H, Talat G H // Electrochim Acta 1977 Vol 22, N 7 P 805
- 8 Weaver H T, Biefeld R M // Solid State Commun 1976 Vol 18, N 1 P 39
- 9 Follstaedt D M, Richards P M // Phys Rev Lett 1976 Vol 37, N 23 P 1571
- 10 Brinkmann D, Mali M, Roos J, Schweickert E // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 433
- 11 Schweickert E, Mali M, Roos J e a // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 1317
- 12 Richards P M // Phys Lett A 1978 Vol 69A, N 1 P 58
- 13 Press W, Renker B, Schulz H, Bohm H // Phys Rev B 1980 Vol 21, N 3 P 1250
- 14 Renker B, Bernotat H, Heger G e a // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 1341
- 15 Nagel W, Bohm H // Solid State Commun 1982 Vol 42 P 625
- 16 Tindwa R.W., Petroita A J, Jerus P, Clearfield A // Mat Res Bull 1982 Vol 17, N 7 P 873
- 17 Roth G, Bohm H // Solid State Ionics 1987 Vol 22, N 2/3 P 253
- 18 Böhmer R, Lunkenheimer P, Lotze M, Loudl A // Z. Phys B 1996 Bd 100, N 4 S 583

- 19 *Yriebahn W, Rudorff W, Horneison H* // Z Naturforsch 1967 Bd 22b S 1218
 20 *Ohtsuka H, Yamaji A, Okada T* // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 4 P 283
 21 *Ohtsuka H, Okada T* // Solid State Ionics 1986 Vol 20, N 2 P 141
 22 *Marxander B-O, Horlin T, Magneli A* // Mat Res Bull 1979 Vol 14, N 3 P 387
 23 *Reau J-M, Levasseur A, Magniez G e a* // Mat Res Bull 1976 Vol 11, N 9 P 1087
 24 *Cales B, Levasseur A, Fouassier C E a* // Solid State Commun 1977 Vol 24 P 323
 25 *Jeuschko W, Bither T A, Bierstedt P E* // Acta Cryst 1977 Vol B33 P 2767
 26 *Shannon R D, Taylor B E, English A D, Berzins T* // Electrochim Acta 1977, Vol 22, N 7 P 783
 27 *Абдуллаев Г К, Мамедов Х С, Рза-Заде П Ф и др* // Журн неорг химии 1977 Т 22, № 12 P 3239
 28 *Kbala M, Levasseur A, Fouassier C, Hagemmuller P* // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N 2 P 191
 29 *Byrappa K, Jayantharaja V P, Shekar K V K e a* // J Mat Sci 1977 Vol 32, N 6 P 1599
 30 *Touboul M, Betourne E* // Solid State Ionics 1966 Vol 84, N 3/4 P 189
 31 *Зелютин Г В, Мензорова Л М, Обросов В П, Баталов Н Н* // Изв АН СССР Неорг. материалы 1990 Т 26, № 6 С 1267
 32 *Зелютин Г В, Доценникова И А, Обросов В П и др* // Изв АН СССР Неорг материалы 1991 Т 27, № 9 С 1887
 33 *Зелютин Г В, Шмарыга Г Н, Обросов В П, Баталов Н Н* // Ионный и электронный перенос в твердотельных системах / Ред Е И Бурмакин Свердловск, 1992 С 57
 34 *Зелютин Г В, Пахомов Г Б, Баталов Н Н, Вакарин С В* // Электрохимия 1992 Т 28, № 10 С 1584
 35 *Kelder E M, Jak M J G, de Lange F, Schoonman J* // Solid State Ionics 1996 Vol 85, N 1/4 P 285
 36 *Jak M J G, Kelder E M, Schoonman J e a* // J Electroceramics 1998 Vol 2, N 2 P 127
 37 *Jak M J G, Kelder E M, Kaszkur Z A e a* // Solid State Ionics 1999 Vol 119 P 159
 38 *Jak M J G, Kelder E M, Schoonman J* // J Solid State Chem 1999 Vol 142, N 1 P 74
 39 *Chavez M de L, Qumtana P, West A R* // Mat Res Bull 1986 Vol 21, N 12 P 1411
 40 *Jerus P, Clearfield A* // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N 1 P 79
 41 *Casciola M, Fabiani D* // Solid State Ionics 1983 Vol 11, N 1 P 31
 42 *Wang J, Raistrick I D, Huggins R A* // J Electrochem Soc 1989 Vol 136, N 9 P 2529
 43 *Sadaoka Y, Matsuguchi M, Sakai Y, Mitsui S* // J Mat Sci 1988 Vol 23 P 2666
 44 *Sheng W J, Okuyama R, Esaka T, Iwahara H* // Solid State Ionics 1989 Vol 35, N 3/4 P 235

3.14. Другие литийпроводящие материалы

В заключение перечислим еще несколько кристаллических материалов, имеющих неплохие транспортные характеристики, но для которых отсутствуют систематические исследования:

- 1) сульфид лития (Li_2S) со структурой агитфлюорита, который переходит в суперионную фазу при 900 К [1, 2];
- 2) тиофосфат Li_3PS_4 , имеющий $\sigma = 3 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C [3]. При фазовом переходе при 190°C наблюдается скачок проводимости примерно в 5 раз; энергия активации изменяется от 0,49 до 0,46 эВ;
- 3) иодат лития $\alpha\text{-LiIO}_3$, являющийся одномерным проводником [4–7];
- 4) Li_2UBr_6 , который при средних температурах можно отнести к СИП [8–10];
- 5) $\text{Li}_2\text{MgSn}_3\text{O}_8$ и $\text{Li}_{1+x}(\text{Li}_{2x/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_{1+x/3})\text{O}_4$ со структурой рамделита, имеющие $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 450°C [11, 12];
- 6) соединения $\text{Li}_x[\text{M}_x^{\text{II}} \text{M}_{2-x}^{\text{III}}](\text{SO}_4)_{3-y}(\text{SeO}_4)_y$ и $\text{Li}_x[\text{Li}_{x-2}\text{M}_{2-x/2}^{\text{III}}](\text{SO}_4)_{3-y}(\text{SeO}_4)_y$ со структурой типа NASICON [13, 14]. Наибольшую проводимость имеет состав $\text{Li}_{0,5}(\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{1,5})(\text{SO}_4)_3$: $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 200°C и энергия активации 0,66 эВ при $T < 130^\circ\text{C}$ и 0,47 эВ при $T > 130^\circ\text{C}$;
- 7) литий-фторсодержащие соединения Li_2TiF_6 и Li_3AlF_6 , имеющие проводимость (при 300°C) $2 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ с энергиями активации 0,53 и 0,87 эВ соответственно [15]. Электропроводность увеличивается при различных типах атомного замещения. Li_3ThF_7 является ионным проводником при $T > 800^\circ\text{C}$ [16, 17];

8) вольфрамат лития Li_2WO_4 с $\sigma \sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 600°C . Высокие значения проводимости в так называемой "высокотемпературной α -фазе" [19, 20] связаны с плавлением эктетики между Li_2WO_4 — $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$, а не с фазовым переходом в Li_2WO_4 [20–22];

9) полифосфаты $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$, $\text{LiPb}_2(\text{PO}_3)_3$, $\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$, $\alpha\text{-LiK}(\text{PO}_3)_2$ с $\sigma \sim 10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 500°C [23];

10) сложные молибдаты $\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu, Ni, Co}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe, In, Ga}$), имеющие кристаллические структуры со статистическим распределением ионов Li^+ и M^{2+} (или M^{3+}) по большому числу кристаллографических позиций [24]. По данным Укше с сотр. [25], соединение $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ является смешанным ионно-электронным проводником с 10-кратным преобладанием ионной составляющей. Иванов-Шниц с соавторами [26] показали, что ионная проводимость соединений $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ составляет при $T = 20^\circ\text{C}$ $6,4 \cdot 10^{-6}$ и $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ с энергиями активации 0,47 и 0,65 эВ соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Huggins R A // *Electrochim Acta*. 1977 Vol 22, N 7 P 773
- 2 Buehrer W, Altorf F, Mesol J e a // *J Phys Cond Matter* 1991 Vol 3, N 9 P 1055
- 3 Tachez M, Malugani J-P, Mercier R, Robert G // *Solid State Ionics* 1984 Vol 14, N 2 P 181
- 4 Щенетильников Б В, Баранов А И, Шуванов Л А // *Физ тв тела*. 1987 Т 29, № 3 С 790
- 5 Алуев А Э, Криворотов В Ф, Хабидуллаев П К // *Физ тв тела*. 1997 Т 39, № 9 С 1548
- 6 Alev A E, Akhramov A Sh, Fershtat L N, Khabibulazev P K // *Phys Stat Sol (a)* 1988 Vol 108, N 1 P 189
- 7 Jacobssohn L G, Lunkenheimer P, Laeri F e a // *Phys Stat Sol (a)* 1996 Vol 198, N 2 P 871
- 8 Maletka K, Murasik A, Rundlof H, Szczepaniak W // *Solid State Ionics* 1995 Vol 76, N 2 P 115
- 9 Maletka K, Rundlof H, Tellegren R e a // *Solid State Ionics* 1996 Vol 90, N 1/2 P 67
- 10 Maletka K, Ressuche E, Rundlof H e a // *Solid State Ionics* 1998 Vol 106, N 1/2 P 55
- 11 Lewis M D, Kimura N, Greenblatt M // *J Solid State Chem* 1985 Vol 58, N 3 P 401
- 12 Lacorre Ph, Herveni M, Panneter J e a // *J Solid State Chem* 1985 Vol 50 P 196
- 13 Slater P R, Greaves C // *J Mat Chem* 1992 Vol 2, N 12 P 1267
- 14 Slater P R, Greaves C // *J Mat Chem* 1994 Vol 4, N 9 P 1463
- 15 Esaka T, Okuyama K, Iwahara H // *Solid State Ionics* 1989 Vol 34, N 3 P 201
- 16 Senegas J, Pulcinelli S H // *J Fluorine Chem* 1988 Vol 38 P 375
- 17 Lahgant Y, Ferey G, Elghozzi M, Avignand D // *Europ Solid State Inorg Chem* 1992 Vol 29, N 3 P 497
- 18 Pathak A J, Gaur K, Lal H B // *J Mat. Sci Lett*. 1986 Vol 5 P 1058
- 19 Dissanayake M A K // *Solid State Ionics* 1988 Vol 27, N 1/2 P 109
- 20 Yahaya A H, Ibrahim Z A, Arof A K // *J Alloys and Compounds* 1996 Vol 241 P 148
- 21 Yahaya A H, Arof A K // *Mat. Sci Eng-B* 1995 Vol B34, N 1 P 7
- 22 Nagasaki T, Kok K, Yahaya A H e a // *Solid State Ionics* 1997 Vol 96, N 1/2 P 61
- 23 El Horr N, Hammon A, Baguen M // *J Solid State Chem* 1991 Vol 90, N 2 P 361
- 24 Мохосоев М В, Базарова Ж Г Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп М., 1990
- 25 Коростелева А И, Коваленко В И, Укше Е А // *Изв АН СССР Неорг материалы* 1981 Т 17, № 4 С 748
- 26 Иванов-Шниц А К, Нистюк А В, Чабан Н Г // *Изв РАН Неорг материалы* 1999 Т 35, № 7 С 891

Дополнительная литература

- 1 Bertram. Müller-Warmuth W, Jansen C e a. NMR studies of the lithium dynamics in two thioborate superionic conductors $\text{Li}_9\text{B}_{10}\text{S}_{33}$ and $\text{Li}_{14}\text{S}_{12}\text{S}_{12}\text{B}_{10}\text{S}_{19}$ ($x = 0,27$) // *Solid State Ionics* 1999 Vol 117 P 245

3.15. Стеклообразные материалы

Литийпроводящие стекла активно изучаются в последние 10–15 лет. Сопоставление электрической проводимости кристаллических и стеклообразных композиций одного и того же состава показывает, что зачастую проводимость последних выше. В то же время стекла (по сравнению с кристаллическими телами) обладают более высокой технологичностью,

мало чувствительны к небольшим добавкам посторонних веществ, позволяют плавно менять свои физико-химические свойства в зависимости от состава. Особое внимание к литийпроводящим стеклам связано главным образом с достаточно высокими значениями их ионной проводимости (до 10^{-3} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при комнатной температуре). Ниже будут рассмотрены основные классы — оксидные и сульфидные стекла, синтезированные разными методами и с различными допирующими элементами [1–8].

3.15.1. Боратные стекла: системы с оксидным стеклообразователем B_2O_3 . Наибольшее число работ относится к изучению оксидных литийсодержащих силикатных и боратных стекол [9]. Как известно, многие оксиды (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 и т.п.) образуют трехмерную сетку, состоящую (в большинстве случаев) из соединенных вершинами полиэдров, кое-где “разорванных” специально введенными модификаторами (чаще всего оксидами щелочных металлов). В такой сетке существуют большие пустоты (каналы), в которых может осуществляться транспорт частиц. Пустоты окружены “немостииковыми” ионами кислорода (т.е. не связанными с другими полиэдрами), которые действуют как ловушки щелочных ионов. Двумерная схематическая картина оксидного стекла показана на рис. IV.3.15.1.

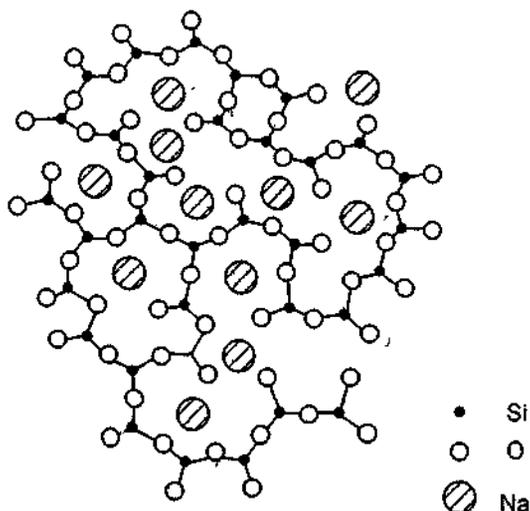


Рис IV.3.15.1. Схематическое двумерное строение силикатного стекла с тетраэдрической координацией

Однако проводимость стекол простых составов невелика, поэтому в материалы вводятся соли соответствующих щелочных металлов. Если удастся ввести большую концентрацию допанта (без разрушения сетки стекла), то существенно увеличиваются и концентрация подвижных щелочных ионов, и, как следствие, проводимость стекла.

Для двойной системы $Li_2O-B_2O_3$ (Li_2O — модификатор) электропроводность достигает максимума при 57 мол.% Li_2O ($\sigma \approx 6,3 \cdot 10^{-11}$ и $3,2 \cdot 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при 25 и 300°C) [10, 11]. Аморфные фазы метафосфата $LiBO_2$ и дибората $Li_2B_4O_7$ имеют более высокие значения σ , чем кристаллы. В то же время боратит $Li_4B_7O_{12}Cl$ лучше проводит в кристаллическом состоянии [12]. Введение добавок Li_nX ($X = F, Cl, Br, I, SO_4$), как было показано Хагенмюллером с сотр. [10, 11, 13–16], значительно улучшает электролитические характеристики стекол: для состава $B_2O_3-0,57Li_2O-0,85LiCl$ $\sigma \approx 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при 300°C. Максимальная проводимость у стекол с самым большим общим содержанием катионов лития, т.е. на границах областей стеклообразования. По данным [10, 11, 16] эти области для систем $B_2O_3-xLi_2O-yLiX$ составляют $0 \leq x \leq 0,85$, $0 \leq y \leq y_{max}$, где $y_{max} = 0,95, 0,85, 0,75$ и $0,08$ для $X = F, Cl, Br$ и I соответственно. Влияние иона галогена можно охарактери-

зовать, основываясь на данных табл. 1: проводимость повышается по мере роста поляризуемости иона и увеличения его ионного радиуса. Большой размер ионов X, возможно, приводит к "расширению" сетки матрицы и улучшению стерических условий прохождения катионов Li^+ (создаются оптимальные размеры "каналов проводимости"), а также к ослаблению связей Li-O за счет возрастания межатомных расстояний [16–18]. Аномальное увеличение проводимости боратных стекол отмечается в предкристаллизационной стадии [18–21].

Для определения локальной структуры стекол использовали методы рамановской и ИК-спектроскопии [14, 16, 21–27]. Как было показано, введение Li_2O в сетку B_2O_3 приводит к образованию триборатных и тетраборатных групп, т.е. в стеклах существует бор, находящийся в позициях с тройной и четверной координациями. Появление $[\text{BO}_4]$ -групп означает внедрение в матрицу стекла "больших анионов", которые "разрыхляют" матрицу и создают дополнительные позиции для ионов лития. В квазитройных системах заметного изменения трехмерной сетки стекла при введении модификатора Li_nX не происходит. Однако наличие модификатора вызывает [28] изменение распределения высот потенциальных барьеров, разделяющих литиевые позиции, и, следовательно, изменение динамических характеристик стекла. При достижении некоторых критических значений концентраций Li_nX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SO}_4$) (область насыщения) происходит сегрегация солей лития, и в аморфной фазе появляются преципитаты—микрообласти кристаллической фазы Li_nX [15]. Наилучшие характеристики стекол приведены в табл. 1.

Таблица 1. Электрофизические параметры стекол $\text{B}_2\text{O}_3-0,56\text{Li}_2\text{O}-0,08\text{LiX}$ [16]

X	$\sigma, \text{Om}^{-1} \text{cm}^{-1} (300^\circ\text{C})$	$E_\sigma, \text{эВ}$	Поляризуемость галогена	Ионный радиус X, Å
F	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0,70	0,81	1,29
Cl	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0,60	2,98	1,81
Br	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0,58	4,24	1,96
I	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0,52	6,45	2,20

Как было показано [29], если в системе $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ замещать Li_2O на LiX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), сохраняя общую концентрацию лития постоянной, то проводимость уменьшается для F-содержащих стекол и возрастает для Cl- и Br-содержащих стекол при увеличении концентрации галогена (рис. IV.3.15.2, а). Интересно отметить, что предэкспоненциальный множитель σ_0 в выражении $\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ остается практически неизменным (рис. IV.3.15.2, б).

Эллиотт с соавторами [30] попытался рассчитать ионную проводимость боратных стекол (в простейшей системе $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$), принимая во внимание структурные изменения матрицы B_2O_3 при введении модификатора Li_2O . Основные предположения заключались в том, что все катионы Li участвуют в процессе переноса и диффузионный механизм включает анионные позиции, в окрестности которых могут находиться одновременно два катиона. Для оценки энергии активации была использована простая модель Андерсона—Стюарта [31] (модель "сильного электролита"), согласно которой активационная энергия является суммой кулоновского, поляризационного, ван-дер-ваальсовского и упругого (деформационного) взаимодействий. Все слагаемые могут быть определены из экспериментальных данных ЯМР, плотности и упругих постоянных образца. Как показано на рис. IV.3.15.3, получено хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными.

В рамках модели "слабого электролита" Балкански с соавторами [32] рассмотрел влияние кулоновского взаимодействия между свободными катионами Li^+ на электропроводность боратных стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O}-y\text{Li}_2\text{SO}_4$.

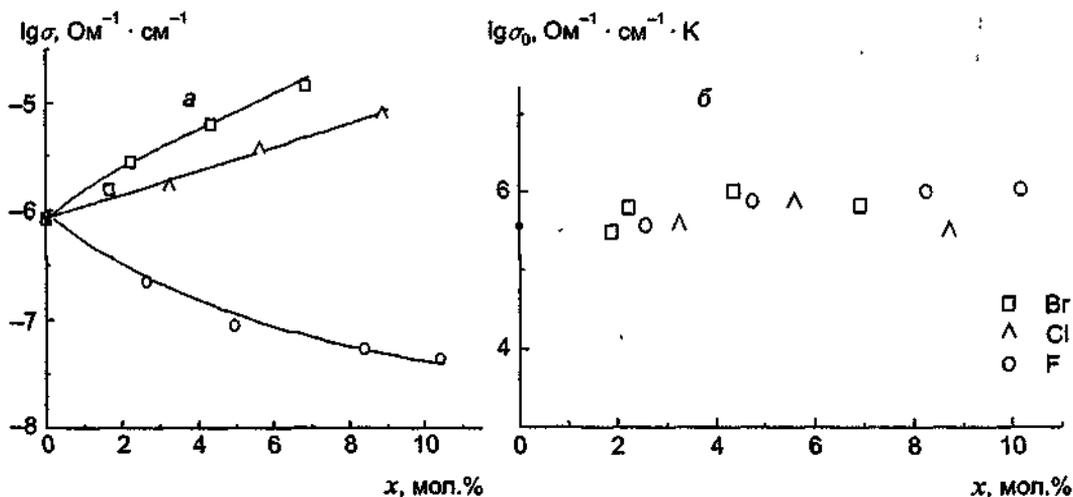


Рис. IV.3.15.2. Концентрационные зависимости ионной проводимости σ при $T = 150^\circ\text{C}$ (а) и предэкспоненциального множителя σ_0 (в выражении $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$) (б) в системе $70\text{B}_2\text{O}_3-(3-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Li}_2\text{X}_2$ ($X = \text{F, Cl, Br}$) (по данным [29]).

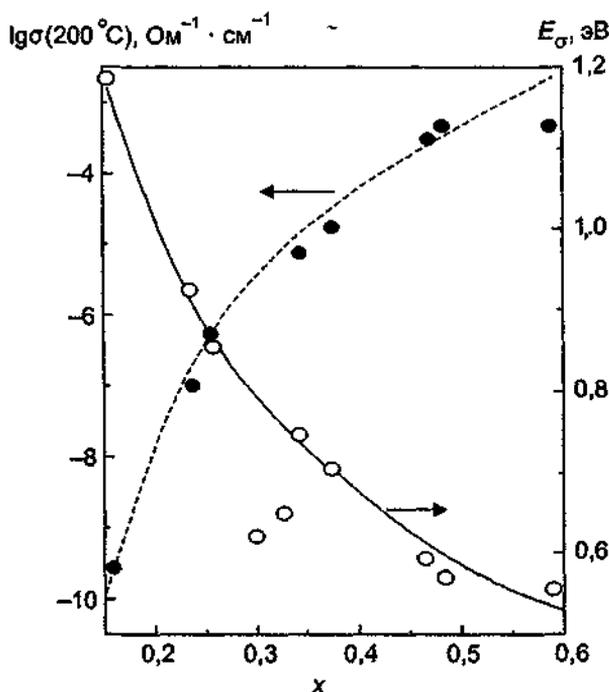


Рис. IV.3.15.3. Концентрационные зависимости проводимости и энергии активации в системе $x\text{LiO}_2-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$.

Точки — эксперимент, линии — расчет (по данным работы [30]).

Введение в боратные фазы различного типа добавок также приводит к увеличению проводимости [33–37]. Оксиды $\text{MO}_2, \text{M}_2\text{O}_5$ и MO_3 ($M = \text{Al, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W}$) образуют в матрице стекла дополнительные позиции для ионов лития, что улучшает электрофизические характеристики. Величина σ увеличивается с ростом электроотрицательности

и поляризуемости катионов М. Необходимо отметить, что введение катионов с переменной валентностью (например, W) приводит к синтезу стекол со смешанной ионно-электронной проводимостью: $\sigma_i = 2 \cdot 10^{-9}$ и $\sigma_{el} = 1 \cdot 10^{-9}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при 50°C для состава 0,25Li₂O·0,55B₂O₃·0,20WO₃ [34].

Возрастание электропроводности отмечено [25, 26, 38] и при допировании стекол Li₂O·B₂O₃ сульфатом лития: σ увеличивается примерно на порядок при введении до 15 мол.% Li₂SO₄ и составляет $2,66 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹ (при 200°C) для состава 42,5Li₂O·42,5B₂O₃·15Li₂SO₄ [38].

С целью упрощения процедуры получения (уменьшение температуры охлаждения) стекол системы B₂O₃—Li₂O—LiCl было использовано введение небольших количеств Al₂O₃ (до 1 мол.%) [39, 40], однако при этом проводимость понижается. Для описания динамического поведения литиевой подсистемы в стеклах была рассмотрена модель “старения” ионов [41, 42], учитывающая сильные корреляционные эффекты. С ее помощью удалось рассмотреть особенности ядерной ⁷Li-спин-решеточной релаксации и Li⁺-электрической релаксации [42, 43].

Смешанный полищелочной эффект был изучен в системе Li₂O—Na₂O—B₂O₃: как видно из рис. IV.3.15.4, существует минимум проводимости при замещении части ионов лития на натрий с соответствующим максимумом энергии активации проводимости [44, 45].

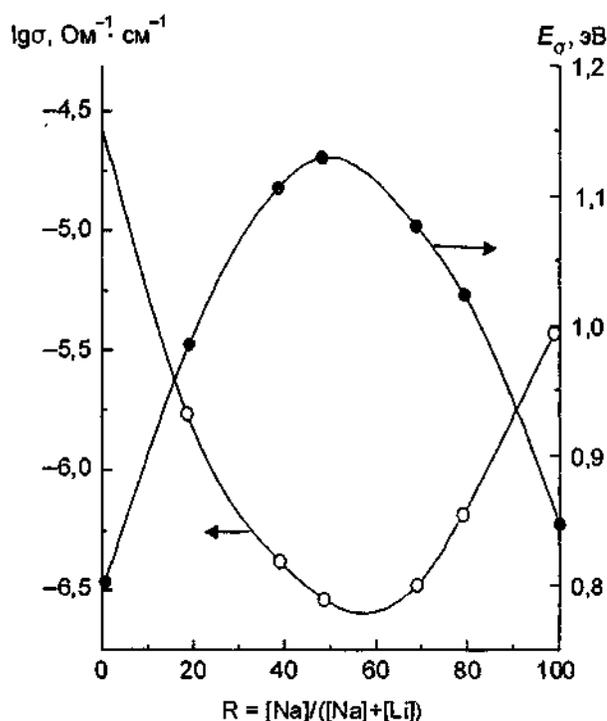


Рис. IV.3.15.4. Зависимости проводимости и энергии активации от содержания натрия в системе 0,3[(1-R)Li₂O-RNa₂O]·0,7B₂O₃ при T=300°C (по данным [45]).

3.15.2. Фосфатные стекла: системы с оксидным стеклообразователем P₂O₅. В простейшей бинарной системе xLi₂O + (1-x)P₂O₅ проводимость возрастает при увеличении x, в то время как энергия активации уменьшается [46–48]. Мартин и Анджелл предположили, что для состава Li₂O·P₂O₅ образуются цепочечные структуры с метафосфатом лития LiPO₃, как показано на рис. IV.3.15.5. Евстропьевым с соавторами [49] в 1974 г. было пока-

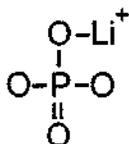


Рис IV 3 15 5 Структурная единица стекол состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

зано, что фторсодержащие литиевые алюмофосфатные стекла обладают “аномально высокой электропроводностью”. Исследование природы носителей тока и чисел переноса по методике Гитторфа [50] показало, что в стекле $0,8\text{LiF}\cdot 0,2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ истинное число переноса ионов лития составляет около 0,8, а в стекле состава $0,5\text{LiF}\cdot 0,3\text{Li}_2\text{O}\cdot 0,2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ проводимость практически полностью обеспечивается миграцией ионов лития. Явление быстрого ионного переноса обусловлено [51–54] избирательным взаимодействием ионов лития с оксидами фосфора и алюминия, а также влиянием на эти процессы фтора. Структура стекол данной системы образуется за счет взаимодействия различных полярных литийсодержащих фрагментов, позволяющих реализовать более высокую электропроводность, чем полярные структурные фрагменты стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и т.п.

В процессе электролиза стекол удается [55] заменить в объеме образца более 60% ионов лития, что важно при использовании этих материалов в химических источниках тока.

Введение в метафосфатные стекла галогенидов лития LiX ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), которые легко растворяются в матрице [56, 57], также улучшает электрофизические свойства материалов. Результаты, показанные на рис. IV.3.15.6, указывают, что наивысшая проводимость получается в LiI -допированных стеклах, поскольку анион иода имеет наибольший размер и энергия диссоциации будет наименьшей. Кроме того, радиус окна проводимости в таких стеклах

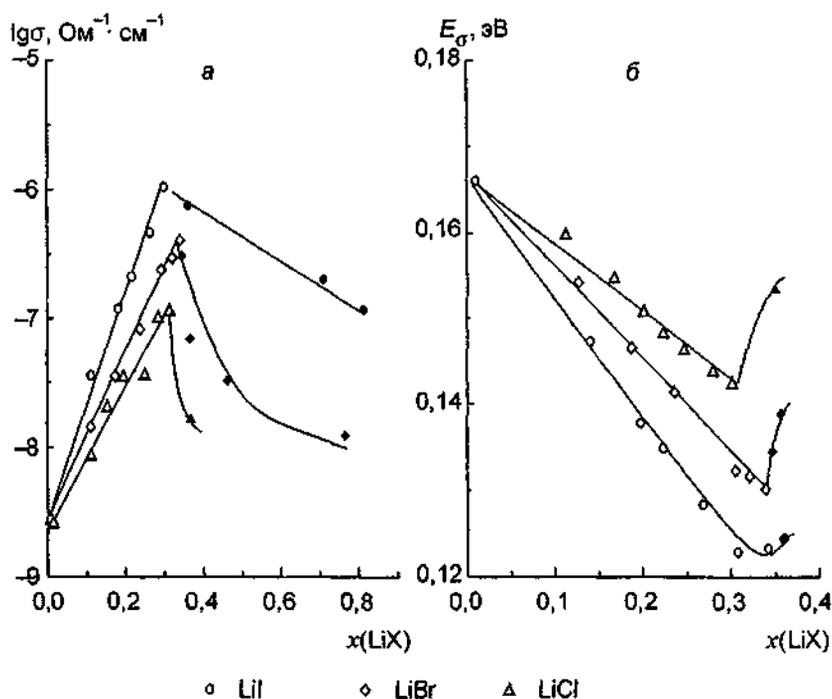


Рис IV 3 15 6 Композиционные зависимости проводимости (а) и энергии активации (б) для стекол систем $x\text{LiI}-(1-x)\text{LiPO}_3$, $x\text{LiBr}-(1-x)\text{LiPO}_3$, $x\text{LiCl}-(1-x)\text{LiPO}_3$ (темные значки — стеклокерамика) (по данным [7])

будет наибольшим, и, следовательно, наименьшей частью потенциального барьера, связанного с релаксацией матрицы.

В [48] было найдено, что проводимость LiPO_3 стекол возрастает при введении не только галогенидов лития, но и оксида лития. Кроме того, допирование матрицы LiPO_3 солью Li_2SO_4 аналогично по своему действию эффекту добавления галогенидов лития.

Следующим шагом на пути изучения фосфатных стекол стало использование смешанных стеклообразователей. Для системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ была исследована [58] электропроводность стекол как функция двух параметров: $n = ([\text{VO}_3] + [\text{P}_2\text{O}_5])/[\text{Li}_2\text{O}]$ (т.е. изменения соотношения катионов матрицы и мобильных катионов лития) и $y = [\text{VO}_3]/([\text{VO}_3] + [\text{P}_2\text{O}_5])$ (т.е. изменения соотношения только состава матрицы). Максимальная величина $\sigma = 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C была найдена в стеклах с $n = 0,66$ и $y = 0,2$.

Гринблат с сотр. [59-61] была изучена система $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$: очень небольшое количество SiO_2 удается ввести в фосфатную матрицу. При высоких содержаниях модификатора Li_2O ($x[\text{Li}_2\text{O}] > 0,5$) $\sigma \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 235°C . Как и для других стекол, максимум проводимости достигается при наибольшем содержании LiCl . Для системы $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{As}_2\text{O}_3$ лучшее значение электропроводности допированного LiCl стекла составляет [62] $\sigma = 6,97 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 275°C) для состава $17,6\text{LiCl} \cdot 41,1\text{Li}_2\text{O} \cdot 37\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,1\text{As}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\sigma = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для "чистого" стекла состава $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{As}_2\text{O}_3$.

При добавлении в фосфатную сетку оксида тантала проводимость стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$ значительно увеличивается [63]: при одном и том же содержании Li_2O она возрастает на 3 порядка и составляет $\sigma \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 150°C . Это обусловлено главным образом уменьшением энергии активации, поскольку предэкспоненциальный множитель σ_0 остается почти постоянным. Изменение E_a связано, по мнению Човдари [63], с введением хорошо поляризуемых Ta^{5+} с большим координационным числом. Движение катионов лития облегчено вблизи $[\text{TaO}_6]$ -октаэдров по сравнению с областями около $[\text{PO}_4]$ -тетраэдров. Аналогичные результаты получены и для стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NbO}_5$ [64, 65].

Более подробно изучена система $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$, в которой в фосфатную матрицу добавлен стеклообразователь Al_2O_3 . Большая часть работ выполнена для постоянного соотношения $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/3$, т.е. фактически исследовалась система $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Для стекол системы $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ числа переноса Li^+ составляют 1, и максимальная проводимость ($\sigma \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 200°C) наблюдается для состава $0,5\text{LiF}-0,3\text{Li}_2\text{O}-0,2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ [66, 67]. В работах Пола с сотр. [68, 69] указывалось, что повышение электропроводности можно добиться быстрой закалкой расплава. Образцы состава $0,7\text{LiF}-0,15\text{Li}_2\text{O}-0,15\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ имели $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 230°C .

В более сложных системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [70-72] и $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{CaO}$ [73] у стекол не очень высокая проводимость, однако после отжига образуется стеклокерамика с аномально большими значениями σ при комнатной температуре: $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для состава $0,14\text{Li}_2\text{O}-0,39\text{P}_2\text{O}_5-0,9\text{Al}_2\text{O}_3-0,38\text{TiO}_2$ [70]. Детальные исследования влияния смешанного стеклообразователя на свойства некристаллических Li^+ -ионных проводников, полученных быстрой закалкой, были осуществлены [74, 75] для систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$. При этом удалось расширить концентрационные области существования аморфных фаз, особенно в сторону увеличения концентрации ионов лития. Возрастание проводимости (при комнатной температуре) с соответствующим уменьшением энергии активации отмечено для образцов с более сложным стеклообразователем.

При изучении стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ было показано [76], что электропроводность образцов возрастает при увеличении отношения концентраций $[\text{MoO}_3]/([\text{MoO}_3] + [\text{P}_2\text{O}_5])$ (для данной величины Li_2O). Максимум $\sigma = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C с соответствующей энергией активации 0,55 эВ отвечает стеклам состава $0,5\text{Li}_2\text{O}-0,3\text{P}_2\text{O}_5-0,2\text{MoO}_3$.

В системе $0,4\text{Li}_2\text{O}-0,6[x\text{P}_2\text{O}_5-(1-x)\text{Te}_2\text{O}_4]$ стекла образуются при $0,4 \leq x \leq 0,8$. Наилучшие результаты получены для состава $0,4\text{Li}_2\text{O}-0,36\text{P}_2\text{O}_5-0,24\text{Te}_2\text{O}_4$: $\sigma = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C и $E_{a\sigma} = 0,55 \text{ эВ}$ [77].

3.15.3. *Другие оксидные стекла.* В квазибинарных системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ удалось синтезировать стекла методом быстрой закалки (прокатка) образцов [78]. На рис. IV.3.15.7 показано изменение параметров проводимости (при 500 К) материалов разных систем в зависимости от концентрации ионов лития. Отметим, что стекла Li_3AlO_4 и Li_3GaO_4 имеют более высокие значения σ (при 25°C), чем кристаллы того же состава: $\sigma = 10^{-14}$ и $-\sigma = 3 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ соответственно.

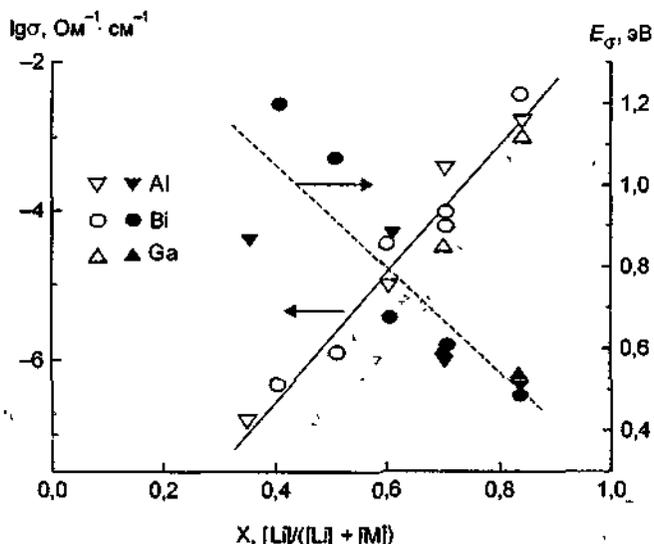


Рис IV.3.15.7. Зависимости ионной проводимости и энергии активации от содержания Li_2O в стеклах систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_3$ при $T = 200^\circ\text{C}$ (по данным [78]).

Ионпроводящие стекла были получены в двойных системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ [79–81]. Для композиции $0,3\text{Li}_2\text{O}-0,7\text{WO}_3$ $\sigma \sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 500 К [81]. Почти на порядок выше значения σ наблюдаются в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ [67]. Стекла более сложных составов в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MO}$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}$) были изучены Тацумисаго с соавторами [83–85].

Стеклообразные фазы на основе оксида теллура были исследованы для систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$, $\text{LiF}-\text{TeO}_2$ [86–88], а также $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{LiX}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}$) [89].

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ возможно получение не только кристаллических образцов β -эвкритида и β -сподумена, обладающих ионной проводимостью, но и стеклообразных композиций такого же (или близкого) составов [90, 91]. Интересно отметить, что транспортные свойства и стекла, и стеклокерамики не уступают свойствам кристаллических материалов стекол систем (рис. IV.3.15.8). Возрастание электропроводности следует из теоретических рассуждений, базирующихся на эффекте перколяции [92] (для стеклокерамики) и модели одномерного решеточного газа [93, 94].

Литий-итрий-силикатные стекла с проводимостью $\sigma \sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C были получены [95] в системе $x\text{Li}_2\text{O}-y\text{Y}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{SiO}_2$ с $x = 29-49$ мол.% и $y = 4-9$ мол.%.

Аморфные образцы с электропроводностью $\sigma \sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 130°C были синтезированы в силикатной системе $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{SO}_4$ [96].

По аналогии с кристаллическими высокопроводящими нестехиометрическими фазами в квазибинарных системах на основе Li_4SiO_4 , Li_3BO_3 , Li_4GeO_4 и Li_2SO_4 поиск стеклообразных Li^+ -проводящих материалов был проведен в системах $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{BO}_3$ [97, 98], $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$ [99], $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_4\text{GeO}_4$ [100], $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{CO}_3$ [101]. Так, например, анализ ИК-спектров для образцов $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{BO}_3$ показывает, что матрица стекла состоит из "ионов" SiO_4^{4-} , BO_3^{3-} и Li^+ . Максимум проводимости отвечает составу $0,4\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 0,6\text{Li}_3\text{BO}_3$ ($\sigma \sim 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 200°C), хотя общая концентрация катионов лития в квазибинарной системе меняется очень слабо (рис. IV.3.15.9). Молекулярно-динамические расчеты указывают [102] на существование максимума коэффициента диффузии при примерно 20 мол.% Li_3BO_3 .

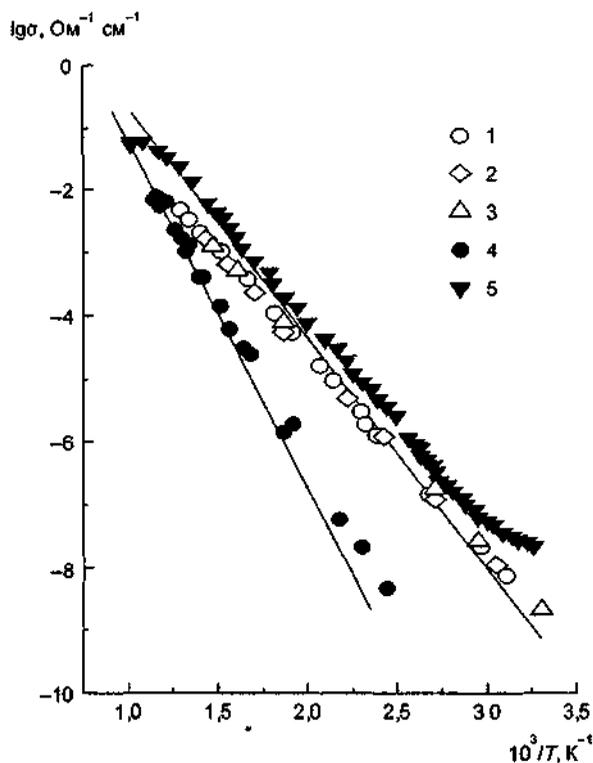


Рис IV 3 15 8 Температурные зависимости проводимости LiAlSiO_4

1 — “чистое” стекло, 2 — стекло допированное TiO_2 , 3 — стекло, допированное $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$, 4 — стеклокерамик (по данным [91]), 5 — монокристалл (по данным [91])

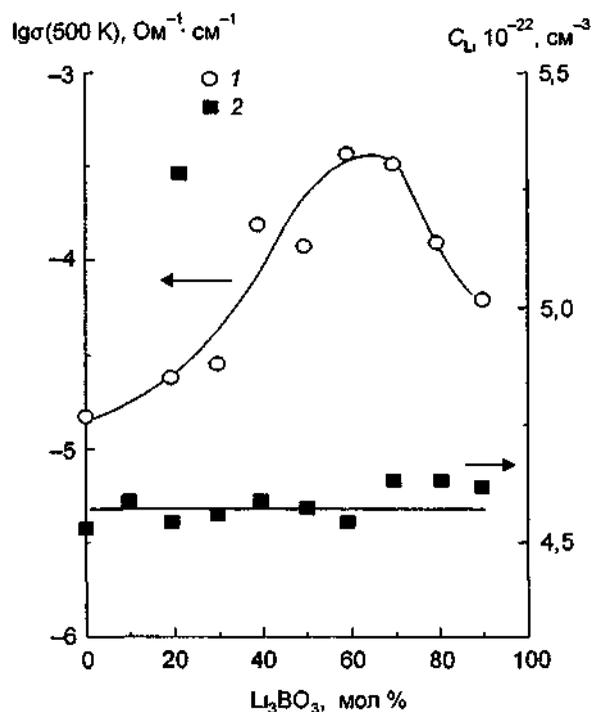


Рис IV 3 15 9 Композиционные зависимости проводимости (1) и концентрации ионов Li^+ (2) стекол системы $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$ (по данным [97])

3.15.4. *Li⁺-халькогенидные стекла.* Как известно, в оксидных стеклах, рассмотренных выше, с увеличением концентрации Li₂O возрастает не только концентрация носителей заряда, но и число не-мостиковых ионов кислорода, которые понижают электропроводность стекол, поскольку они действуют как ловушки.

Повышения проводимости стекол можно добиться заменой кислорода на ионы серы большего размера с более сильной поляризуемостью, т.е. с использованием B₂S₃, P₂S₅ в качестве стеклообразователя, а Li₂S как модификатора. Введение добавок LiX (X = I, Cl, Br) увеличивает [103–116] проводимость до $\sigma \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при комнатной температуре), как это показано в табл. 2.

Таблица 2. Электропроводность Li⁺-сульфидных стекол

Система	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} (25^\circ\text{C})$	Литература
Li ₂ S—B ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-4}$	[103]
Li ₂ S—LiI—B ₂ S ₃	$1,7 \cdot 10^{-3}$	[103]
Li ₂ S—As ₂ S ₃ LiI	$3 \cdot 10^{-5}$	[104]
Li ₂ S—P ₂ S ₅	$1 \cdot 10^{-4}$	[105]
Li ₂ S—LiI—P ₂ S ₅	$1 \cdot 10^{-3}$	[105]
Li ₂ S—GeS ₂	$1 \cdot 10^{-4}$	[47]
Li ₂ S—LiI—GeS ₂	$1,2 \cdot 10^{-4}$	[106]
Li ₂ S—LiI—LiBr—GeS ₂	$1,2 \cdot 10^{-4}$	[107]
Li ₂ S—SiS ₂	$5 \cdot 10^{-4}$	[108–110]
Li ₂ S—LiCl—SiS ₂	$2 \cdot 10^{-4}$	[111]
Li ₂ S—LiBr—SiS ₂	$3 \cdot 10^{-4}$	[111, 112]
Li ₂ S—LiI—SiS ₂	$2 \cdot 10^{-3}$	[109, 110]
Li ₂ S—LiI—SiS ₂ —B ₂ S ₃	$1,7 \cdot 10^{-3}$	[114]
Li ₂ S—LiI—SiS ₂ —Al ₂ S ₃	$1,2 \cdot 10^{-3}$	[114]
Li ₂ S—LiI—SiS ₂ —P ₂ S ₅	$2 \cdot 10^{-3}$	[114]

Халькогенидные аморфные материалы синтезируют с помощью стандартной методики охлаждения расплава на воздухе или водяной закалкой. Основная сложность этого процесса заключается в необходимости проведения всех операций в сухой атмосфере из-за сильной гигроскопичности исходных и конечных продуктов. Для расширения областей стеклования Прадел и Райбс [47, 108] использовали метод прокатки стекол, а Кеннеди с соавторами [112–114] закалку образцов проводили в жидком азоте.

Строение стекол было установлено с помощью методов ИК-спектроскопии и ЯМР. Так, в простых боросульфидных фазах 0,7Li₂S—0,3B₂S₃ до 80% бора находится в BS₃-группах и лишь 20% в BS₄-комплексах [117, 118] (напомним, что “чистые” стекла B₂S₃ имеют бор только с координационным числом 3). В присутствии еще одного стеклообразователя P₂S₅ в фосфоробогащенных стеклах уменьшается содержание BS₃-групп [118]. При малой концентрации P₂S₅ образцы состоят из двухфазных областей, одна из которых включает Li-обогащенные титоборатные аморфные фазы (содержат весь фосфор), и менее насыщенные литием области, содержащие BS₄-группы.

Структура сетки бинарных стекол Li₂S—SiS₂ уже не может быть описана в рамках простой модели связей, используемой для оксидных стекол, поскольку число “свободных” (немостиковых) атомов серы не зависит от концентрации Li₂S в образцах [119]. Допирование стекол иодистым литием не приводит к заметному изменению локальной структуры сетки.

Детальные исследования областей стеклообразования, температур стеклования (T_g), ионной и электронной проводимости были проведены для систем Li₂S—B₂S₃ [103, 115–117], Li₂S—P₂S₅ [105, 111, 120], Li₂S—GeS₂ [47, 106, 107] и Li₂S—SiS₂ [110, 112–114].

Концентрационные зависимости транспортных характеристик аморфных образцов 0,67Li₂S—0,33[(1-x)B₂S₃—xP₂S₅] показаны на рис. IV.3.15.10,а [118]. Пунктирная линия на рисунке показывает, как могла бы изменяться σ в промежуточной области 0,3 < x < 0,9, где образование стекол не происходит.

Изменение характеристик электропроводности стеклообразных образцов (1-x)(0,4Li₂S—0,6GeS₂)—xLiI при введении Li-содержащей добавки LiI [106] показано на рис. IV.3.15.10,б, а для (1-x)(0,33Li₂S—0,6As₂S₃)—xLiI — на рис. IV.3.15.10,в.

Из сравнения рис. IV.3.15.10,а-в можно сделать вывод, что в $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ и $\text{Li}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ проводимость контролируется энергией активации $E_{\sigma T}$, в противоположность системе $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{LiI}$, для которой значительная вариация σ происходит в области, где $E_{\sigma T}$ почти постоянна.

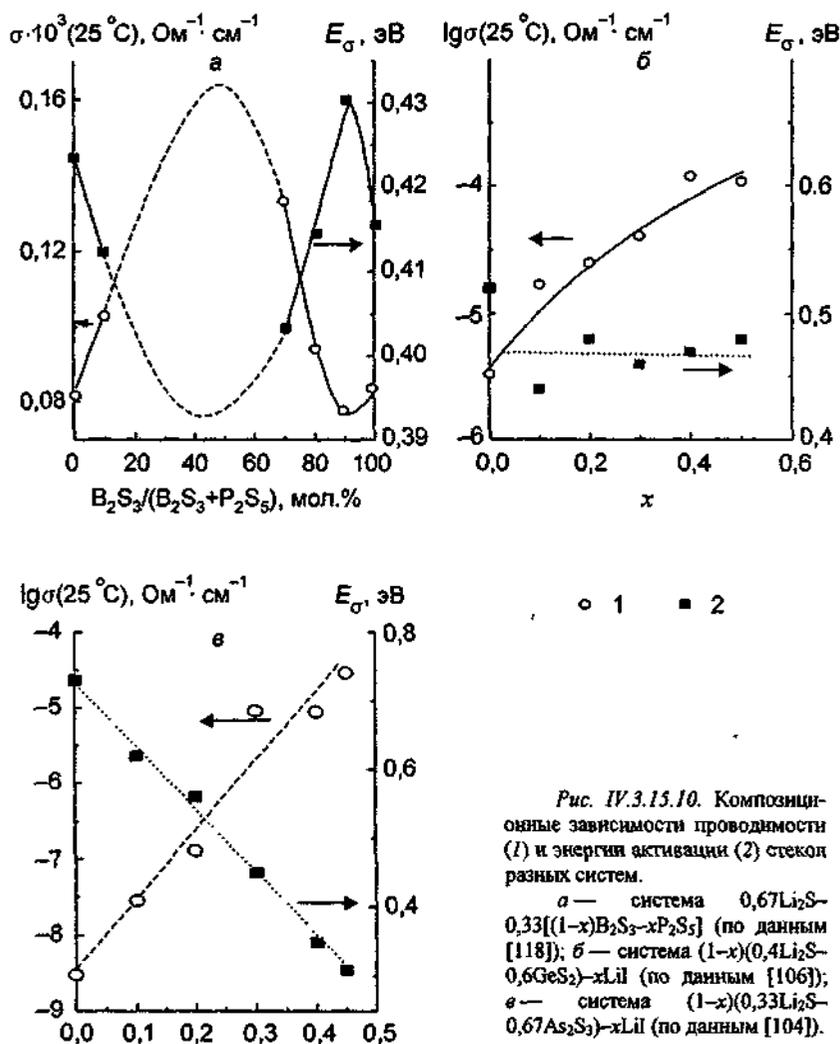


Рис. IV.3.15.10. Композиционные зависимости проводимости (1) и энергии активации (2) стекол разных систем.

а — система $0,67\text{Li}_2\text{S}-0,33[(1-x)\text{B}_2\text{S}_3-x\text{P}_2\text{S}_5]$ (по данным [118]); б — система $(1-x)(0,4\text{Li}_2\text{S}-0,6\text{GeS}_2)-x\text{LiI}$ (по данным [106]); в — система $(1-x)(0,33\text{Li}_2\text{S}-0,67\text{As}_2\text{S}_3)-x\text{LiI}$ (по данным [104]).

Влияние LiX ($X=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$) на проводимость силикат-сульфидных стекол показано на рис. IV.3.15.11,а.

Для улучшения стабильности сульфидных материалов в контакте с чистым литием использовали сложный стеклообразователь $\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ [105].

Электрическая проводимость бинарной системы $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ также значительно увеличивается при ее допировании литиевыми оксосолями Li_3PO_4 , Li_4SiO_4 и Li_2SO_4 [121–123] (рис. IV.3.15.11,б).

Эффект возрастания проводимости при одновременном растворении двух солей лития — LiI и LiBr — наблюдался в стеклах на основе GeS_2 [107]: в разрезе $0,24\text{Li}_2\text{S}-0,36\text{GeS}_2-0,4(x\text{LiBr}-(1-x)\text{LiI})$ ($0 \leq x \leq 0,6$) максимальное значение $\sigma = 2 \cdot 10^{-4} \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (при 25 °C) найдено для состава с $x = 0,1$.

Халькогенидные стекла $\text{Ga}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{LiCl}$ показывают $\sigma \approx 10^{-4} \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 100 °C [124].

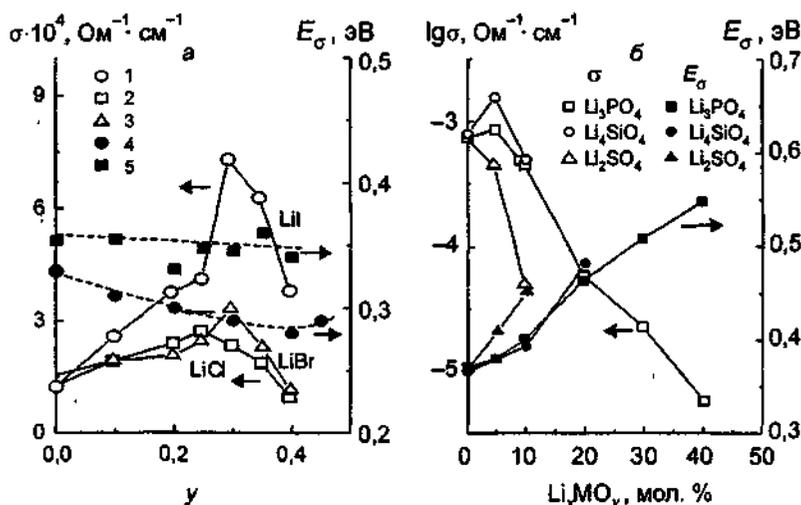


Рис. IV.3.15.11. Композиционные зависимости проводимости стекол систем $(1-y)(0,5\text{SiS}_2-0,5\text{Li}_2\text{S})-y\text{LiX}$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (1-3) (по данным [112]) и энергии активации стекол систем $(1-y)(0,4\text{SiS}_2-0,6\text{Li}_2\text{S})-y\text{LiX}$ (4) (по данным [110]) и $(1-y)(0,5\text{SiS}_2-0,5\text{Li}_2\text{S})-y\text{LiCl}$ (5) (по данным [112]) (а) и для закаленных стекол систем $(100-z)(0,6\text{Li}_2\text{S}-0,4\text{SiS}_2)-z\text{Li}_2\text{MO}_4$ ($\text{Li}_2\text{MO}_4 = \text{Li}_2\text{SiO}_4, \text{Li}_2\text{SO}_4$ и Li_2PO_4) (по данным [123]) (б).

Микроскопические аспекты ионного транспорта в литий-сульфидных стеклах обсуждаются в работах [125-129] на основе результатов ^7Li ЯМР и частотных зависимостей ионной проводимости:

3.15.5. Другие Li^+ -проводящие стекла. Новые литийпроводящие аморфные материалы были синтезированы на основе галидов лития. Стекла содержали около 50 мол.% LiX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с добавками галидов щелочных металлов (KX или CsX) и галидов щелочноземельных элементов (CaX_2 и BaX_2) [130-132]. Ионная проводимость возрастает в ряду хлор-бром-иодсодержащие стекла и достигает $10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре, как это показано в табл. 3.

Таблица 3. Электрофизические характеристики стекол $\text{LiX}-\text{MX}-\text{LX}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{M} = \text{K}, \text{Cs}; \text{L} = \text{Ca}, \text{Ba}$) [130]

Состав	σ (25°C), $\text{Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$	E_a , эВ
0,55LiCl—0,32KCl—0,08CsCl—0,05BaCl ₂	$2,2 \cdot 10^{-9}$	0,62
0,55LiBr—0,2KBr—0,2CsBr—0,035BaBr ₂ — 0,015CaBr ₂	$3 \cdot 10^{-8}$	0,69
0,55LiI—0,08KI—0,32CsI—0,05BaI ₂	$9,3 \cdot 10^{-7}$	0,60
0,55LiBr—0,20KBr—0,20CsBr— 0,035BaBr ₂ —0,015CaI ₂	$4,2 \cdot 10^{-8}$	
0,55LiBr—0,20KBr—0,20CsBr— 0,035BaBr ₂ —0,015CaCl ₂	$1,8 \cdot 10^{-9}$	

ЛИТЕРАТУРА

1. Ravain D. // J. Non-Cryst. Solids. 1980. Vol. 38/39. P. 353.
2. Angell C.A. // Solid State Ionics. 1983. Vol. 9/10, pt I. P. 3.
3. Minami T. // J. Non-Cryst. Solids. 1985. Vol. 73. P. 273.
4. Angell C.A. // Solid State Ionics. 1986. Vol. 18/19, pt I. P. 72.
5. Tatsumisado M., Minami T. // Mat. Chem. Phys. 1987. Vol. 18, N 1/2. P. 1.

- 6 Pradel A, Ribes M // *Mat Sci Eng B* 1989 Vol B3, N 1/2 P 45
- 7 Martin SW // *J Amer Ceram Soc* 1991 Vol 74, N 8 P 1767
- 8 Fusco F A, Tuller H L, Button D P // *Mat Sci Eng B* 1992 Vol B13, N 2 P 157
- 9 Мазурин О В, Стрельщина М В, Швайко-Швайковская Т П Свойства стекол и стеклообразующих расплавов Справочник Т 1-5 М., 1973-1985
- 10 Levasseur A, Cales B, Reau J-M, Hagemuller P // *Mat Res Bull* 1978 Vol 13, N 3 P 205
- 11 Levasseur A, Brethous J-C, Reau J-M, Hagemuller P // *Mat Res Bull* 1979 Vol 14, N 7 P 921
- 12 Button D P, Mason L S, Tuller H L, Uhlmann D K // *Solid State Ionics* 1983 Vol 9/10, pt 1 P 585
- 13 Levasseur A, Brethous J-C, Hagemuller P e a // *Solid State Commun* 1979 Vol 32, N 2 P 115
- 14 Levasseur A, Kbalat M, Brethous J-C e a // *Solid State Commun* 1979 Vol 32, N 10 P 839
- 15 Reau J-M, Levasseur A, Fonassier C e a Патент кС03 с 3/30, Н01 М 4/40 (Франция) Заявлен 13 06 1978
- 16 Levasseur A, Brethous J-C, Reau J-M, Hagemuller P // *Solid State Ionics* 1980 Vol 1, N 2 P 117
- 17 Despande V K, Singh K // *Materials for solid state batteries / Eds B V R Chowdari, S Radhakrishna Singapore, 1986 P 313*
- 18 Su Fang // *Solid State Ionics* 1982 Vol 7, N 1 P 37
- 19 Chen L, Wang L, Che G e a // *Solid State Ionics* 1984 Vol 14, N 2 P 149
- 20 Balkanski M, Ayyadi A, Cadel P e a // *Solid State Commun* 1986 Vol 57, N 1 P 41
- 21 Button D P, Taudon R P, Tuller H L, Uhlmann D R // *J Non-Cryst Solids* 1980 Vol 42, N 1/3 P 297
- 22 Iron M, Couzi M, Levasseur A e a // *J Solid State Chem* 1980 Vol 31, N 3 P 285
- 23 Smedley S I, Angell C A // *Mat Res Bull* 1980 Vol 15, N 4 P 421
- 24 Massot M, Haro E, Gueslani M, Balkanski M // *Mat Sci Eng B* 1989 Vol B3, N 1/2 P 57
- 25 Krogh-Moe J // *Phys Chem Glasses* 1966 Vol 6, N 1 P 46
- 26 Balkanski M, Dariaman J, Burret P A e a // *Mat Sci Eng B* 1989 Vol B3, N 1/2 P 177
- 27 Chryssikos G D, Kamitsos E I, Patsis A P // *J Non-Cryst Solids* 1996 Vol 202, N 3 P 222
- 28 Ciplys D, Prieur J Y // *J Physique* 1981 Coll C6 T 42, N 12 P C6-184
- 29 Wang Y, Osaka A, Miura Y, Takahashi K // *J Mat Res* 1987 Vol 2, N 5 P 606
- 30 Elliott R J, Peroudi L, Barrio R A // *J Non-Cryst Solids* 1994 Vol 168, N 1/2 P 167
- 31 Anderson O L, Stuart D A // *J Amer Ceram Soc* 1954 Vol 37, N 2 P 573
- 32 Balkanski M, Wallis R F, Deppe J // *Mat Sci Eng B* 1989 Vol B3, N 1/2 P 65
- 33 Huang P-N, Huang X-H // *Solid State Ionics* 1989 Vol 36, N 1 P 59
- 34 Huang P-N, Huang Xi-H, Gan F-X // *Solid State Ionics* 1990 Vol 44, N 1/2 P 11
- 35 Chowdari B V R, Akhter S K // *J Non-Cryst Solids* 1990 Vol 116, N 1 P 16
- 36 Kumar D, Parkash O, Gupta A // *J Mat Sci Lett* 1987 Vol 6, N 6 P 729
- 37 Kosacki I, Massot M, Balkanski M, Tuller H L // *Mat Sci Eng* 1992 Vol B12 P 345
- 38 Gandhi P R, Deshpande V K, Singh K // *Solid State Ionics* 1989 Vol 36, N 1/2 P 97
- 39 Su F, Chen L-Q // *Acta Phys Sin* 1983 Vol 32, N 11 P 1376
- 40 Yang Y, Yu W-H // *Acta Phys Sin* 1985 Vol 34, N 7 P 925
- 41 Ngai K L // *J Chem Phys* 1993 Vol 98, N 8 P 6424
- 42 Ngai K L // *J Non-Cryst Solids* 1993 Vol 162, N 3 P 268
- 43 Trunell M, Torgeson D R, Martin S W, Borsa F // *J Non-Cryst. Solids* 1992 Vol 139, N 3 P 257
- 44 Angell C A, Boehm L, Cheeseman P A, Tamaddon S // *Solid State Ionics* 1981 Vol 5 P 659
- 45 Kawamura J, Sato R, Mishina S, Shimaji M // *Solid State Ionics* 1987 Vol 25, N 2/3 P 155
- 46 Doreau M, Abou El Anouer A, Robert G // *Mat Res Bull* 1980 Vol 15, N 2 P 285
- 47 Pradel A, Pagner T, Ribes M // *Solid State Ionics* 1985 Vol 17, N 2 P 147
- 48 Martin S W, Angell C A // *J Non-Cryst Solids* 1986 Vol 83, N 1/2 P 185
- 49 Евстропьев К К, Векслер Г И, Кондратьева Б С // Докл АН СССР Физ химия 1974 Т 215, № 4 С 902
- 50 Пронкин А А, Евстропьев К К // Физ тв тела 1978 Т 20, № 5 С 1524
- 51 Пронкин А А, Евстропьев К К, Мури И В // Физ и хим стекла 1978 Т 4, № 2 С 235
- 52 Pronkin A A, Murin I V, Sokolov I A // *Abstr of the 10th Intern conf. on Solid Ionics, 3-8 12 95 Singapore, 1995 P 261*
- 53 Пронкин А А, Мури И В, Соколов И А и др // Физ и хим стекла 1997 Т 23, № 5 С 547
- 54 Юмашев Н И, Подкорытов И С, Пронкин А А // Физ и хим стекла 1996 Т 22, № 5 С 596
- 55 Пронкин А А, Соколов И А, Нарзев В Н // Физ и хим стекла 1996 Т 22, № 6 С 728
- 56 Malugan J P, Robert G // *Mat Res Bull* 1979 Vol 14, N 8 P 1075
- 57 Robert G, Malugan J P, Saida A // *Solid State Ionics* 1981 Vol 3/4, pt I P 311
- 58 Magistris A, Chiodelli G, Villa M // *J Power Sources* 1985 Vol 14, N 1/3 P 87
- 59 Tsai P P, Greenblatt M // *High Temperature Science* 1985 Vol 19, N 3 P 229
- 60 Tsai P P, Greenblatt M // *J Non-Cryst Solids* 1989 Vol 103, N 1 P 101
- 61 Tsai P P, Szu S P, Greenblatt M // *J Non-Cryst Solids* 1991 Vol 135, N 2/3 P 131
- 62 Chowdari B V R, Akhter S K // *Solid State Ionics* 1988 Vol 28/30, pt I P 747

- 63 Chowdari B V R., Radhakrishnan K // J Non-Cryst. Solids 1989 Vol 108, N3 P 323
- 64 Glass A M., Nassau K., Negran T.J // J Appl Phys 1978 Vol 49, N9 P 4808
- 65 El Jazouli A., Brochu R., Viala J C e a // Ann Chim Paris 1982 P 285
- 66 Jagla M., Isard J O // Mat Res Bull 1980 Vol 15, N9 P 1327
- 67 Isard J O., Mallick H K., Jagla M // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 623
- 68 Maity H S., Kulkarni A R., Paul A // Ibid P 605
- 69 Kulkarni A R., Maity H S., Paul A // J Mat Sci 1985 Vol 20, N 5 P 1815
- 70 Fu J // Solid State Ionics 1997 Vol 96, N 3/4 P 195
- 71 Fu J // J Amer Ceram Soc 1997 Vol 80, N7 P 1901
- 72 Fu J // J Mat Sci 1998 Vol 33, N 6 P 1549
- 73 Hosono H., Abe Y // Solid State Ionics 1991 Vol 44, N 3/4 P 293
- 74 Tatsumisago M., Joneda K., Machida N., Minami T // J Non-Cryst Solids 1987 Vol 95/96, pt II P 857
- 75 Min J R., Wang J., Chen L Q e a // Phys Stat. Sol (a) 1995 Vol 148, N2 P 383
- 76 Chowdari B V R., Tan K L., Chia W I., Gopalakrishnan R // J Non-Cryst Solids 1991 Vol 128, N1 P 18
- 77 Jayasinghe G D L K., Bandaranayake P W S K., Dissanayake M A K L., Gunawardane R P // Solid State Ionics 1995 Vol 78, N3/4 P 199
- 78 Glass A M., Nassau K // J Appl Phys 1980 Vol 51, N7 P 3756
- 79 Nassau K., Glass A M., Grass M., Olson D.H // J Electrochem Soc 1980 Vol 127, N12 P 2743
- 80 Tatsumisago M., Sakono I., Minami T., Tanaka M // J Non-Cryst Solids 1981 Vol 46, N1 P 119
- 81 Tatsumisago M., Sakono I., Minami T., Tanaka M // J Mat Sci 1982 Vol 17, N12 P 3593
- 82 Nassau K., Cava R.J., Glass A M // Solid State Ionics 1981 Vol 2, N3 P 163
- 83 Tatsumisago M., Hamada A., Minami T., Tanaka M // J Amer Ceram Soc 1982 Vol 65, N11 P 575
- 84 Tatsumisago M., Hamada A., Minami T., Tanaka M // J Amer Ceram Soc 1983 Vol 66, N2 P 117
- 85 Tatsumisago M., Hamada A., Minami T., Tanaka M // J Non-Cryst Solids 1983 Vol 56, N1/3 P 423
- 86 Sunandana C S., Kumaraswami T // J Non-Cryst Solids 1986 Vol 85, N1/2 P 247
- 87 Rojo J M., Sanz J., Reau J M., Tanguy B // J Non-Cryst Solids 1990 Vol 116, N2/3 P 167
- 88 Rojo J M., Herrero P., Sanz J e a // J Non-Cryst Solids 1992 Vol 146, N1 P 50
- 89 Reau J M., Rossignol S., Tanguy B e a // Solid State Ionics 1995 Vol 80, N3/4 P 283
- 90 Johnson R.T., Jr., Morosin B., Knotek M.L., Biefeld R.M // Phys Lett A 1975 Vol A54, N5 P 403
- 91 Johnson R.T., Jr., Biefeld R.M., Knotek M.L., Morosin B // J Electrochem Soc 1976 Vol 123, N5 P 680
- 92 Biefeld R.M., Pike G E., Johnson R.T., Jr // Phys Rev B 1977 Vol 15, N12 P 5912
- 93 Pechenik A., Susman S., Whitmore D.H., Ratner M.A // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 403
- 94 Pechenik A., Whitmore D.H., Susman S., Ratner M.A // J Non-Cryst Solids 1988 Vol 101, N1 P 54
- 95 Alexander M G., Riley B // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 478
- 96 Koné A., Barrau B., Souquet J L., Ribes M // Mat Res Bull 1979 Vol 14, N3 P 393
- 97 Tatsumisago M., Minami T., Tanaka M // Glasstech Ber 1983 Bd 56, N2 P 945
- 98 Tatsumisago M., Takahashi M., Minami T e a // Phys Chem Glasses 1987 Vol 28, N2 P 95
- 99 Takahashi M., Toyuki H., Tatsumisago M., Minami T // J Non-Cryst. Solids 1989 Vol 107, N2/3 P 330
- 100 Takahashi M., Toyuki H., Tatsumisago M., Minami T // J Mat Sci 1994 Vol 29, N21 P 5703
- 101 Singh K., Bhoga S S // J Mat Sci 1990 Vol 25, N5 P 2520
- 102 Takahashi M., Toyuki H., Umesaki N e a // J Non-Cryst Solids 1992 Vol 150, N1/3 P 103
- 103 Wada H., Menetrier M., Lévasseur A., Hagemmuller P // Mat. Res Bull 1983 Vol 18, N2 P 189
- 104 Visco S J., Spellane P.J., Kennedy J H // J Electrochem Soc 1985 Vol 132, N7 P 1766
- 105 Mercier R., Mahugani J P., Fahys B., Robert G // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 663
- 106 Ribes M., Carette B., Maurin M // J Physique 1982 Coll C9 Vol 43, N12 P C9-403
- 107 Carette B., Ribes M., Souget J L // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 735
- 108 Pradel A., Ribes M // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 351
- 109 Pradel A., Ribes M. // J Solid State Chem 1992 Vol 96, N1 P 247
- 110 Kennedy J H., Yang Y. // J Electrochem Soc 1986 Vol 133, N11 P 2437
- 111 Tachez M., Mahugani J P., Mercier R., Robert G // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N3 P 181
- 112 Kennedy J H., Sahamí S., Shea S W., Zhang Z // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 368
- 113 Kennedy J H., Yang Y // J Solid State Chem 1987 Vol 69, N2 P 252
- 114 Sahamí S., Shea S W., Kennedy J H // J Electrochem Soc 1985 Vol 132, N4 P 985
- 115 Mahyia M., Lévasseur A., Hagemmuller P // Mat. Res Bull 1984 Vol 19, N10 P 1361
- 116 Menetrier M., Lévasseur A., Hagemmuller P // J Electrochem Soc 1984 Vol 131, N9 P 1971
- 117 Kim K H., Torgeson D R., Borsari F e a // J Non-Cryst Solids 1997 Vol 211, N1/2 P 112
- 118 Shang Z., Kennedy J H., Thompson J e a // Appl Phys 1989 Vol A49, N1 P 1
- 119 Eckert H., Zhang Z., Kennedy J H // J Non-Cryst Solids 1989 Vol 107, N2/3 P 271
- 120 Kennedy J H., Zhang Z // J Electrochem Soc 1988 Vol 135, N4 P 859
- 121 Kondo S., Takada K., Yamamura Y // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56, pt II P 1183

- 122 *Tatsumisago M., Hirai K., Minami T e a* // J Ceram Soc Japan 1993 Vol 101, N 10 P 1315
 123 *Hirai K., Tatsumisago M., Minami T* // Solid State Ionics 1995 Vol 78, N 3/4 P 269
 124 *Tver anovich Yu S., Aleksandrov V V., Murin I V., Nedoshovenko E G* // J Research in Physics 1998 Vol 27, N 1 P 15
 125 *Zhang Z., Anderson S., Eckert H., Kennedy J H* // J Electrochem Soc 1992 Vol 139, N 2 P 467
 126 *Svare I., Borsa R., Torgeson D R., Martin S W* // Phys Rev B 1993 Vol 48, N 13 P. 9336
 127 *Hunt A* // Phys Rev B 1995 Vol 51, N 17 P 12000
 128 *Ngai K L* // Phys Rev B 1993 Vol 48, N 18 P 13481
 129 *Rao K J., Estournès C., Mènètrier M., Levasseur A* // Phil Mag 1994 Vol 70, N 4 P 809.
 130 *Kadono K., Mitani K., Yamashita M., Tanaka H* // Solid State Ionics 1991 Vol 47, N 3/4 P 227
 131 *Kinugawa K., Ohtori N., Kadono K e a* // Chem Phys 1993 Vol 99, N 7 P 5345
 132 *Kawanoto Y., Kanno R., Ogura K e a.* // Phys Chem Glasses 1994 Vol 35, N 5 P 216

Дополнительная литература

- 1 *El-Egili K., Doweidar H* Density and conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses // Phys Chem Glasses 1998 Vol 39, N 6 P 332
 2 *Зелотин Г В* Проводимость сверхбыстрозакаленных материалов в системах с ортоборатом лития // Тез докл междунар конф "Стекла и твердые электролиты" СПб, 1999 С 129
 3 *Dvinskikh S V., Murin I V., Privalov A F e a* Microscopic structure of the glassy ionic conductor $x\text{LiF}+(1-x)\text{LiPO}_3$ from NMR data // J Non-Cryst Solids 1998 Vol 240, N 1 P 79
 4 *Ganguli M., Harish Bhat M., Rao K J* Lithium ion transport in $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses // Solid State Ionics 1999 Vol 122, N 1 P 23
 5 *Pradel A., Rau C., Buttencourt D e a* Mixed glass former effect in the system $0,3\text{Li}_2\text{S}-0,7[(1-x)\text{SiS}_2-x\text{GeS}_2]$ a structural explanation // Chem Mater 1998 Vol 10, N 8 P 2162
 6 *Seung D Y., Levasseur A., Couzi M* Preparation, Infrared and Raman characterization and electrical properties of $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ based glasses // Phys Chem Glasses 1998 Vol 39, N 5 P 295
 7 *Hayashi A., Araki R., Komija R. e a* Thermal and electrical properties of rapidly quenched $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ oxysulfide glasses // Solid State Ionics 1998 Vol 113/115 P 733

§4. Натрийпроводящие твердые электролиты

4.1. Семейство β -глинозема

4.1.1. Общие сведения. Бета-глинозем известен более 80 лет, с 1916 г. [1], однако сначала его рассматривали как одну из модификаций оксида алюминия Al_2O_3 (отсюда и обозначение $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Как известно, среди первых ТЭЛ были материалы класса $\text{Na-}\beta\text{-глинозема}$ [2], в которых ионная проводимость обусловлена переносом ионов натрия. В настоящее время под укоренившимся термином " β -глинозем" понимают двойные оксиды систем $\text{A}_x\text{O}_y-\text{Al}_2\text{O}_3$, где А — одно-, двух- и трехвалентные катионы. Дальнейшая градация (β'' , β''' , β'''') отвечает изменению отношения А:Аl. Тот же тип структуры сохраняют соединения с замещением Al^{3+} на трехвалентные ионы Ga^{3+} или Fe^{3+} .

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются две структурно близкие разновидности β -глинозема: β - и $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. IV.4.1.1). Стехиометрическая формула $\text{Na-}\beta\text{-глинозема}$ — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, но обогащенная натрием фаза стабильна в интервале $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1:11 до 1:8. Фаза $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ существует в диапазоне от 1:7 до 1:5, но при температурах выше 1550°C соединение нестабильно и диссоциирует с переходом в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-NaAlO}_3$; выше 1550°C стабильна только β -фаза Al_2O_3 . Структура $\beta''\text{-глинозема}$ близка к структуре $\beta\text{-глинозема}$ (рис. IV.4.1.2) и стабилизируется введением небольших количеств оксида MgO (или ZnO , CaO , Li_2O). Идеальная структура отвечает формульному составу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, причем ионы Mg^{2+} занимают преимущественно тетраэдрические позиции Al^{3+} в шпинельных блоках.

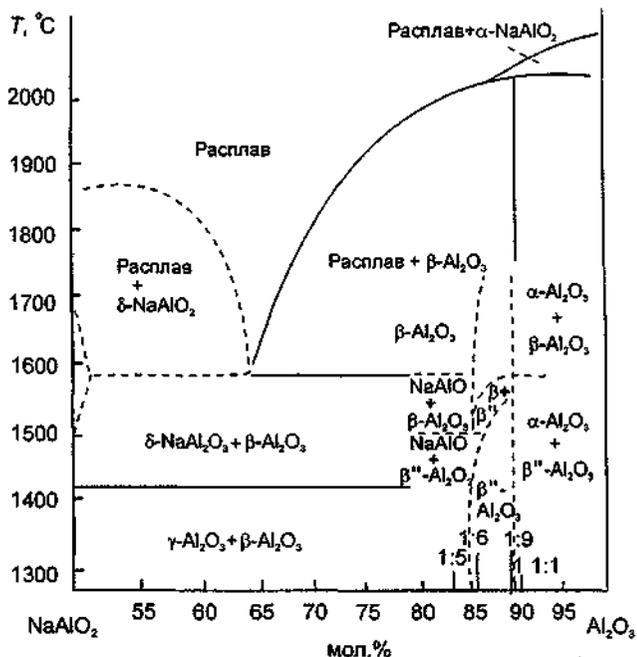


Рис. IV 4.1.1. Участок фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [4].

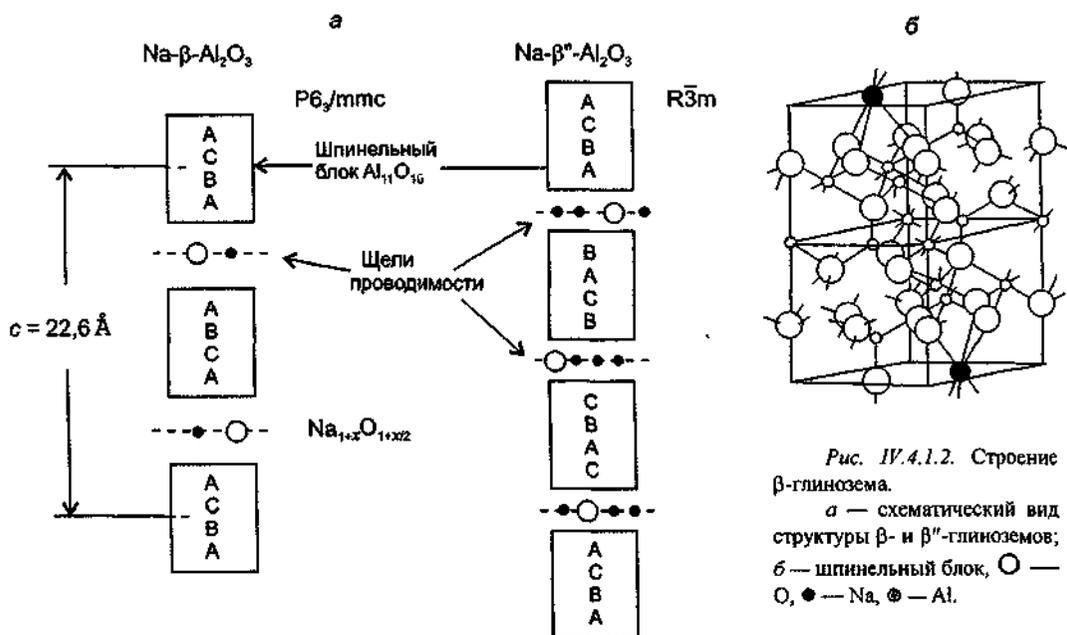


Рис. IV.4.1.2. Структура β -глинозема. а — схематический вид структуры β - и β'' -глиноземов; б — шпинельный блок, \circ — O, \bullet — Na, \oplus — Al.

Кристаллические слоистые решетки β - и β'' - Al_2O_3 состоят из шпинельных блоков $[\text{Al}_{11}\text{O}_{16}]$, разделенных плоскостями (перпендикулярными оси c) с А-катионами и анионами кислорода. Шпинельный блок включает четыре плотноупакованных кислородных слоя и катионы Al^{3+} , локализованные в тетра- и октаэдрических пустотах. Элементарная ячейка

β - Al_2O_3 содержит два, а β' - Al_2O_3 — три шпинельных блока, в соответствии с чем их называют “двух”- и “трехблочным” глиноземом (рис. IV.4.1.2). Структуры этих соединений имеют гексагональную симметрию (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$) для β - Al_2O_3 и ромбоэдрическую симметрию (пр. гр. $R\bar{3}m$) для β' - Al_2O_3 .

Шпинельные блоки разделены “щелями проводимости”, в которых находятся ионы натрия и кислорода. Катионы Na^+ обладают большой подвижностью, что и определяет высокую проводимость материала.

Подробную информацию о свойствах бета-алюминатов натрия можно найти в обзорных работах [3–11].

4.1.2. Получение керамики.

Синтез порошков

Для исследований физико-химических свойств образцы β -глинозема получают в виде как керамики, так и монокристаллов. Заметим, что жесткие требования к керамике связаны с ее использованием в химических источниках тока. С одной стороны, необходимо получение качественных образцов с точно воспроизводимыми характеристиками, а с другой — процесс производства керамики должен быть высокопроизводительным и дешевым. Ниже будут кратко рассмотрены основные вопросы получения керамики, без детального обсуждения технологических особенностей производства керамических образцов сложной формы (труб, ампул и т.п.) — эти вопросы очень подробно изложены в [11].

Общая схема технологии производства показана на рис. IV.4.1.3. Первым этапом является синтез порошкообразного материала, притворяемого различными методами.

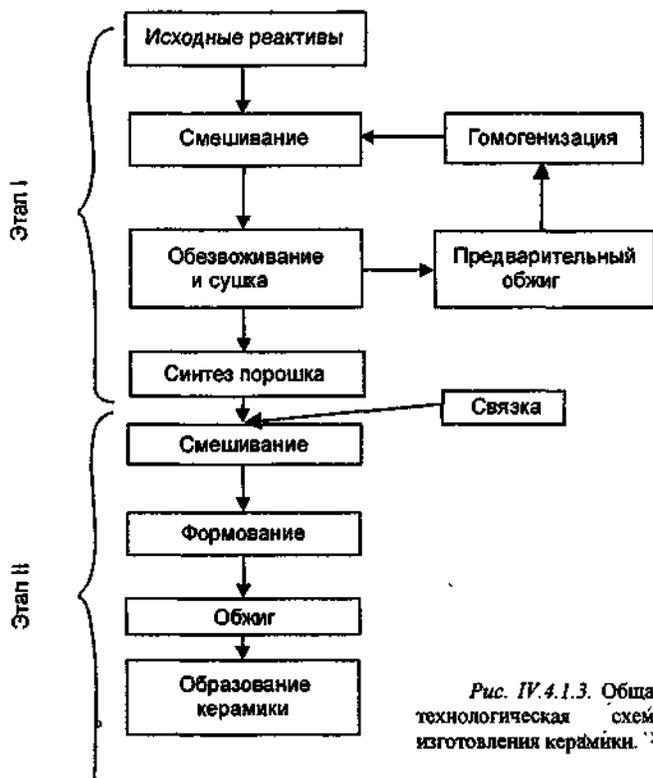


Рис. IV.4.1.3. Общая технологическая схема изготовления керамики.

Твердофазный метод синтеза β -глинозема заключается в обжиге смеси Na_2CO_3 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11–13], причем основная сложность методики состоит в необходимости тщательного однородного перемешивания малого количества Na-содержащего реактива в большом количестве оксида алюминия. Важное значение, как было показано Миллером с соавторами [14, 15] и Будевски с соавторами [16], имеет выбор разных марок исходного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от количества содержащихся в нем примесей. Букун с соавторами установили [17, 18], что твердофазная реакция между Na_2CO_3 и различными формами окиси алюминия (α - и γ -фазы) протекает через образование моноалюмината натрия и разложение карбоната. При дальнейшем нагреве появляются β - и β'' -фазы полиалюмината натрия за счет диффузии натрия в глубь зерен окиси алюминия. Реакция формирования полиалюмината легче всего протекает при использовании в качестве исходных реагентов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, но заторможена в случае $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, большая разница в температурах плавления исходных компонентов приводит к тому, что выше 850°C (точки плавления Na_2CO_3) расплавленный карбонат натрия “слипается” с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выводя последний из реакционного процесса. Такой эффект требует повторного размол прореагировавшего продукта. Поэтому было предложено применять в качестве исходных реагентов оксиды NaAlO_2 , MgAl_2O_4 , $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ [13, 16, 19] или $\text{Na}_2\text{O}\text{—Li}_2\text{O}\text{—Al}_2\text{O}_3$ [14, 20, 21]. Процесс твердофазного синтеза заключается в перемешивании, например, NaAl_2O_5 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в этаноле, сушке и подготовке суспензии из порошка, 10%-ного раствора парафина в бензине. Затем суспензию просеивали через нейлоновое сито и прессовали образцы. Синтез материала происходил при 1730°C в течение 1 ч.

Оригинальный способ был предложен Раабе с соавторами [20], основанный на диффузии Na^+ : образец из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ засыпали порошком NaAlO_2 и реакционный синтез $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводили при 1730°C в течение часа. Митофф [22] предложил использовать легкоплавкие соли или гидраты солей, например гидратированные комплексные соли сульфатов алюминия и аммония, сульфатов алюминия и натрия, и сульфат магния, которые плавятся вместе при температуре около 100°C .

Хорошие результаты дает применение в качестве прекурсоров $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (босмита) и $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ (псевдобосмита) [23].

Высококачественный β'' -глинозем получают [24, 25] при помощи так называемого дзета-процесса. Название этого метода связано с использованием ζ -алюмината лития со структурой шпинели $\zeta\text{-LiAl}_3\text{O}_8$. Затем осуществляется совместный помол LiAl_3O_8 с Na_2CO_3 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в необходимых соотношениях) с последующим обжигом. Возможен предварительный обжиг Na_2CO_3 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а затем полученный продукт смешивается с LiAl_3O_8 для синтеза β -глинозема нужного состава. Подробнее различные методики обсуждались Пауэрсом и Митоффом [26].

Методы растворной химии позволяют получить смеси исходных реагентов на молекулярном уровне, с очень малым размером отдельных кристаллитов. Исходные компоненты брались в виде нитратов в силу их низкой температуры разложения.

Порошки $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ могут быть получены выпариванием раствора нитратов с последующим обжигом осадка: разложение начинается при 120°C и заканчивается при 200°C [27, 28]. Отжиг кончается при 800°C . $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ состава $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ был синтезирован из раствора MgCl_2 и AlCl_3 в NH_3 , с $\text{pH} = 9,5\text{--}10$. Осадок был высушен и отожжен при 1300°C в течение получаса. Окончательный синтез при 1300°C осуществлялся в течение 3 ч с добавлением в шихту Na_2CO_3 . Избыток Na_2O удалялся промывкой порошка в соляной кислоте.

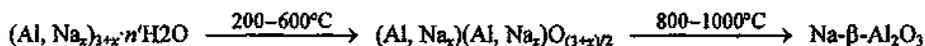
В работе [29] смешение исходных реагентов осуществлялось приготовлением суспензии гидроокиси алюминия в водном растворе карбоната натрия. При необходимости в раствор вводят модифицирующие добавки (соли Mg, Li и т.д.). После испарения влаги синтез ведут в течение 1,5–2,5 ч при $1350\text{--}1450^\circ\text{C}$. Для синтеза β -глинозема полученный порошок прессуют под давлением до 6000 кг/см^2 и спекают при нагревании до $1700\text{--}1900^\circ\text{C}$.

Третьяков с сотр. [30] разработали методы, основанные на использовании твердых растворов оксалатов и сульфатов, соосаждения стеарата натрия и гидроокиси алюминия. Наиболее перспективным оказался оксалатный метод. В нем применяются комплексные соли типа $\text{A}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, где А — ион щелочного металла или NH_4^+ . В твердых растворах $\text{Na}_x(\text{NH}_4)_{3-x}[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ионы натрия и алюминия находятся в атомной степени смешения. Разложение проводили при нагревании продукта: медленном — до 600°C и быстром — от 600 до 1000°C . Формирование структуры β -глинозема начинается при 1000°C и полностью завершается при 1400°C в течение 1 ч.

Такахаси и Кувабара [31] предложили использовать новую метастабильную фазу со структурой типа муллита, $m\text{-Al}_2\text{O}_3$. Высокодисперсный порошок $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется при термическом разложении комплексного соединения $\text{Na}_x(\text{NH}_4)_{3-x}[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_y \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0,09 \leq x \leq 0,333$; $y = 3$), содержащего и натрий, и алюминий. После спекания при температуре 1600°C в течение 30 мин таблетки $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращались в β -глинозем с плотностью более 95% теоретической.

В [32, 33] для стабилизации β -фаз вводили ионы La^{3+} .

В [34] для синтеза ТЭЛ использовали аморфные фазы смешанных гидроксидов Al и Na, которые образуются в процессе поглощения щелочи из раствора: в аммиачном буфере $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{\text{ам}} + \text{NaOH} \rightarrow (\text{Al}, \text{Na}_x)(\text{OH})_{3+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}_{\text{ам}}$ в процессе термолиза



получают порошки полиалюминатов с однородным распределением ионов натрия.

Добавление NaF в смесь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Na_2CO_3 позволяет синтезировать как β -, так и β'' -фазы глинозема [35, 36]. Также было изучено влияние и других добавок (Cd , Pb , Fe и др.) на спекание β -алюминатов натрия [37–39].

Пламенный пиролиз растворов (на основе водных или органических растворителей) алкоксидов $\text{NaO}^1\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Al}(\text{O}^1\text{C}_3\text{H}_7)_3$ также использовался для получения мелкодисперсных порошков β -алюминатов [27]. Криогенное замораживание водных растворов нитратов (в жидком пентане при -70°C) приводит к осаждению мелкозернистых порошков, которые после удаления воды затем отжигались при 1000°C .

Остановимся немного подробнее на синтезе β -глинозема методом распылительной сушки (spray-dryng). Аппаратура для осуществления процесса показана на рис. IV 4.1.4. Для эффективного ис-

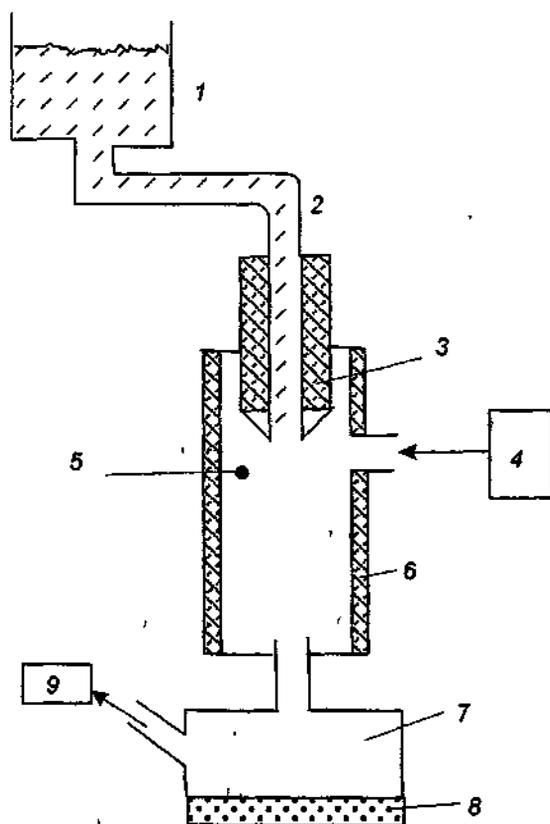


Рис IV 4.1.4 Блок-схема аппаратуры для получения порошковых материалов методом распылительной сушки

1 — раствор, 2 — капилляр, 3 — форсунка, 4 — воздушный компрессор, 5 — термопара, 6 — печь, 7 — приемная камера, 8 — порошок, 9 — вакуумный насос

пользования распылительной сушишки необходимо, чтобы содержание твердой фазы в суспензии было около 50%. После сушишки порошок должен обладать высокой текучестью, что важно для процессов прессования и спекаемости порошка. Хорошей текучестью обладают крупнозернистые порошки или порошки со строго определенным размером частиц. Для успешного спекания необходимо, чтобы частицы полностью деформировались во время прессования, т.е. были бы не очень прочными. В зависимости от условий синтеза (тип растворителя, например вода или спирт, температуры печи, скорости подачи материала) размеры частиц варьируются от 200 Å до 80 мкм [27, 40]. Следует отметить, что в процессе пиролиза происходит потеря Na_2O , что требует введения избытка NaNO_3 в исходную композицию. Метод распылительной сушишки с использованием шихты, состоящей из гидроксидов, ацетатов, формиатов, сульфатов, нитратов щелочных ионов и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, был предложен Джонсоном с соавторами [41, 42]. Шликер распылялся специальной форсункой со скоростью 100–150 см³/мин в печь с температурой на входе 260°C и на выходе 140°C. Для получения β -глинозема синтезированный порошок следует подвергнуть температурной обработке при 7–1000–1100°C в зависимости от температуры пиролиза.

Мелкодисперсный порошок $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ образовывался распылением водного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , MgSO_4 через форсунку в жидкий азот с последующей сушишкой при 65°C в течение 2 дней [43] (см. также [44]).

Маркин с соавторами [45] исследовали возможность получения β -глинозема золь-гель методом, при котором все компоненты смешивались в коллоидном золе или в водном растворе; при такой технологии достигается полное смешение компонентов на ионном уровне или на уровне микрокристаллитов (менее 100 Å). Варьируя условия гелеобразования из таких золь, можно получить частицы заданных формы и размера.

В [45] использовались два типа золь оксида алюминия. Один получали частичным термическим разложением соединения $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ до состояния, в котором отношение $\text{Al}:\text{NO}_3$ было равно 1:1, второй — обменом хлорид-иона на нитрат-ион в гидрате хлорида алюминия. Натрий и магний вводили в устойчивый золь в виде водных растворов солей, преимущественно ацетатов. Перевод в гель осуществляли либо высушивая золь на воздухе, либо путем замены растворителя, при этом использовали органические амины в сочетании с растворителем Генклина.

Вязкий гель на основе $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с добавками солей магния и натрия применяли в [46]. Исходный порошок для синтеза β -алюмината получали путем распылительной сушишки структурированного геля. После спекания при 1550–1600°C керамика имела плотность более 95% от рентгенографической. Аналогичный способ использовал Чен с соавторами [46].

β -глинозем, допированный железом, был синтезирован при помощи золь-гель технологии [39]. Металлоорганические прекурсоры растворялись в пропаноле (последовательность операций показана на рис. IV.4.1.5), и после гидролиза происходило образование геля. Образцы, синтезированные на основе геля, показывали хорошую плотность (до 94% после отжига 24 ч при 1400°C) и состояли из однородных глобул диаметром около 12 мкм.

В работе [47] авторы использовали металлоорганические соединения, содержащие ионы натрия и алюминия в виде алкоксиполимеров. Алкоголят натрия растворялся в спирте и затем гидролизировался приблизительно одним моле воды на один моль алкоголята. Затем в раствор вводили алкогольат ам-

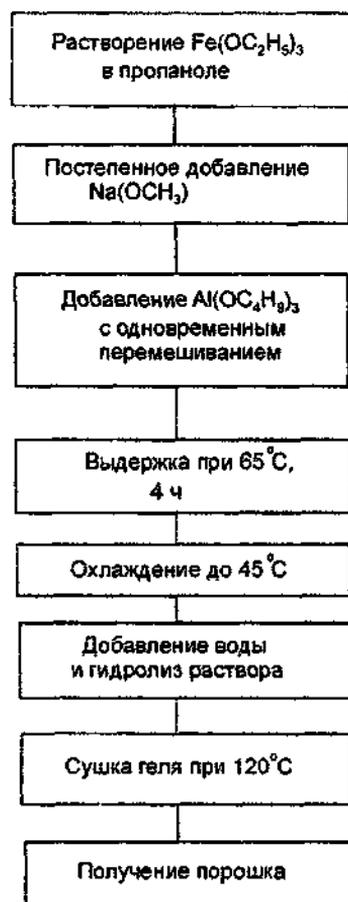


Рис. IV.4.1.5. Схема получения геля для синтеза β -глинозема состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,5 (\text{Fe}_{0,3}\text{Al}_{1,7})_2\text{O}$ [39].

мония, например $Al(OC_4H_9)_3$, растворенный в бутаноле; при этом проходила реакция



где R — алкильный радикал. Это уравнение весьма упрощенно описывает происходящий химический процесс. Необходимо создать условия, чтобы при реакции гидроксильных групп натриевого комплекса с алифатическими радикалами алкоголята аммония образовывалась химическая связь Al—O—Na при комнатной температуре. Оставшиеся алкильные группы будут удалены при химическом взаимодействии с избытком воды. Полученный гидроксильный комплекс нагревался до $500^\circ C$, а β -глинозем образуется при термообработке оксидного соединения при $1200^\circ C$.

Золь-гель метод применяли для синтеза сильно обогащенной натрием β -фазы состава $Na_2O \cdot 6Al_2O_3$ [48].

Различные методы синтеза бета-алюминатов натрия через золи и растворы приводят к получению очень однородных порошковых материалов, которые спекаются при более низких температурах, чем порошки, созданные традиционными способами. Недавно было сообщено [49, 50] об использовании золь-гель метода для синтеза β - Al_2O_3 в виде волокон.

Получение керамических образцов

Как отмечалось выше (см. рис. IV.4.1.3), после синтеза порошков β -глиноземов изготавливают "сырые" (необожженные) заготовки керамики разной формы. С этой целью используют такие технологические методы, как разнообразные виды прессования, протяжку, литье, вальцевание. Чаще всего формование осуществляется путем прессования и протяжкой, причем из-за плохой пластичности порошка необходимо введение пластификаторов — связок, например, глицерина, тефлона, поливинилового спирта, крахмала, восковой эмульсии и других материалов. Связка должна обладать следующими свойствами: 1) придавать механическую прочность сформованной заготовке; 2) разлагаться и улетучиваться во время обжига при относительно низких температурах, не содержать неорганических веществ, остающихся после обжига в материале; 3) хорошо распределяться в порошке и не прилипать к поверхности пресс-формы.

Конечную плотность керамики около 96% можно получить лишь в том случае, если плотность сырой заготовки превышает 55%. Для этого нужна однородная смесь порошка и связки.

В [51] для получения керамики β -глинозема применяли 10%-ный водный раствор поливинилового спирта. После спекания в течение 2 ч при $1825^\circ C$ в сухом кислороде образцы имели плотность $3,08 \text{ г/см}^3$ и обладали проводимостью $(0,1-0,2) \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $300^\circ C$. Использование в качестве пластификатора смеси поливинилпирролидона и этиленгликоля [52] позволило получить (после спекания при $1650^\circ C$) образцы с плотностью 97% от рентгенографической. Хороших результатов удалось добиться и при применении воска и смеси вазелина с минеральным маслом [52].

Образцы β -глиноземов были изготовлены и с применением методов шликерного литья. Долгое время считалось, что недостатком шликерного литья является образование текстурированной керамики с "плохой" ориентацией пластинчатых частиц. Однако в [53, 54] было показано, что в керамических трубках, полученных быстрой отливкой суспензии мелкого порошка (с размером частиц около $0,5 \text{ мкм}$) в метаноле, текстура отсутствует. Небольшие добавки ZrO_2 улучшают микроструктуру керамики β -глинозема, повышают ее плотность и прочность [55-57].

Для формования керамических заготовок в виде трубок или ампул широко использовались методы изостатического прессования и электрофоретического формования (подробнее см. обзорную статью Дункана с соавторами [58]). Изостатическое прессование заключается в сжатии жидкостью полимерной оболочки, содержащей прессуемый порошок, окружающий цилиндрическую оправку. При сбросе давления оболочка должна сразу же отделяться от прессованной заготовки. Изостатическое прессование имеет ряд основных преимуществ: а) минимальное количество связки (менее 1% по массе); в некоторых случаях удается обойтись вообще без введения пластификатора; б) заготовки имеют высокую прочность и не требуют дополнительной механической обработки; в) получение более однородных (по плотности) образцов; г) высокая производительность метода.

Гидродинамическое прессование изделий из β -глинозема рассматривалось в [59].

Электрофоретическое формование включает в себя осаждение частиц диаметром около 1 мкм из суспензии под действием электрического поля. Основная роль электрического поля заключается в

уплотнении осажденных частиц на электроде, т.е. на формообразующей оправке. В качестве дисперсионной среды использовали амиловый спирт. Для сокращения времени осаждения применяют предельно высокие концентрации частиц и напряженности поля.

Чаще всего работают с концентрацией 0,5 г β -глинозема на 1 см³ амилового спирта, поскольку при более высоких концентрациях возникают проблемы, связанные со значительной текучестью осадка. Рабочее напряжение ограничивают значением 500 В, поскольку при более высоких напряжениях начинают протекать нежелательные электрохимические реакции. Получающиеся при этом газообразные продукты разложения электролита приводят к образованию в сыром изделии больших пор (размером до десятков микрон). Такие большие поры обычно не залечиваются при последующем спекании. Преимуществом метода является возможность формования изделий сложной формы, поскольку осаждение в углах и других углублениях не представляет проблемы. Кроме того, полученные очень однородные сырые заготовки легко спекаются. Обсуждение метода электролиза можно найти в обзоре Пауэрса [60].

Тонкостенные трубки β -Al₂O₃ получали [25] с помощью метода трафаретной печати (подробнее см. гл. II, § 4).

В технологии создания керамики β - и β' -глиноземов спекание — самая ответственная и сложная операция. При температурах ниже 1000°C удаляются летучие составляющие органические связки, вода, продукты разложения солей. При температуре 1450°C происходит химическое взаимодействие активных фаз (обычно при участии жидкой фазы), что сопровождается образованием β - и β' -глиноземов, уплотнением керамики, ростом зерен. Конечная цель спекания — получение образцов с максимально высокой плотностью и заданной микроструктурой. Быстрое спекание при 1550°C характеризуется тем, что образование β' -фазы существенным образом отстает от уплотнения. Для того чтобы завершился фазовый переход β - в β' -фазу, после спекания проводится отжиг при температуре несколько ниже температуры спекания (1300–1500°C), поскольку скорость нежелательного-разрастания зерен при этой температуре понижается в несколько раз [24]. На рост зерен также влияет предварительная температурная обработка при 1400–1475°C, проводимая перед спеканием.

В режимах получения высококачественной (с высокой плотностью) керамики главенствующую роль играют температура спекания и время перемешивания шихты в шаровой мельнице. В качестве иллюстрации на рис. IV 4 1 б показаны зависимости плотности керамических таблеток от метода приготовления шихты, температуры спекания и времени помола.

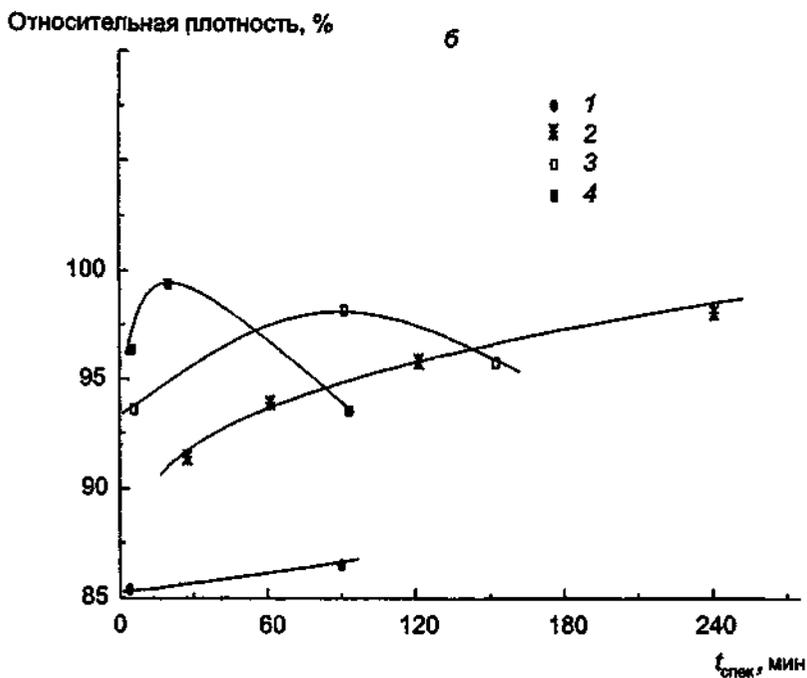
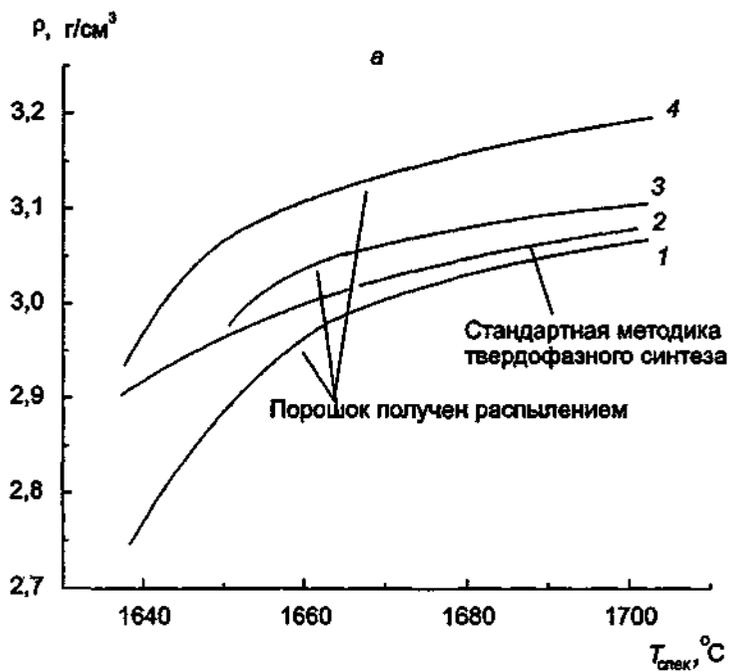
В процессе синтеза при повышенных температурах ($T > 1100^\circ\text{C}$) происходит потеря натрия (в результате испарения), поэтому необходимо предпринимать специальные защитные меры: отжиг производить в закрытых платиновых контейнерах или в засыпке из того же материала, использовать метод зонного отжига. Дополнительным источником натрия может служить либо порошок того же состава, что и спекаемый образец, либо алюминат натрия. Однако использование буфера из порошка β -глинозема еще не гарантирует отсутствие потерь натрия при спекании. Так, Ривьер и Пелтон [54] сообщили о потерях 0,7% натрия во время спекания β -глинозема при 1530°C в течение 2 ч в порошке β -Al₂O₃. Бикало с соавторами [53] указывают на потерю 4,2% оксида натрия в процессе спекания β -глинозема в засыпке при 1850°C в течение 3 ч.

Пауэрс и Митгофф нашли [26], что плотность керамики β -глинозема при спекании в кислороде значительно выше (на 0,02–0,04 г/см³), чем при спекании на воздухе. Как было показано Червонным с соавторами [61], испарение натрия из β -глинозема носит диссоциативный характер, т.е. поры содержат главным образом Na, а не Na₂O. Поэтому повышение парциального давления кислорода приводит к сдвигу равновесия реакции $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Na} + (1/2)\text{O}_2$ в сторону β -глинозема.

Для управления микроструктурой керамических образцов был предложен двухступенчатый метод спекания [62], в результате которого получается более грубозернистая, но и более однородная микроструктура, чем в случае одностадийного спекания.

При зонном спекании [63, 64] трубки электролита быстро (со скоростью 3–12 см/мин) протягиваются через горячую зону (с температурой 1700°C) небольшого размера (около 6 см) в сравнении с длиной трубок (40–60 см). Зонное спекание можно проводить при вертикальном, горизонтальном и наклонном положениях трубки. Давление паров оксида натрия в печи создается за счет испарения из самих трубок. Потери Na₂O малы, поскольку время пребывания заготовок в горячей зоне очень непро-

должительно Керамика, полученная методом зонного спекания, имеет высокую плотность и мелкозернистую структуру



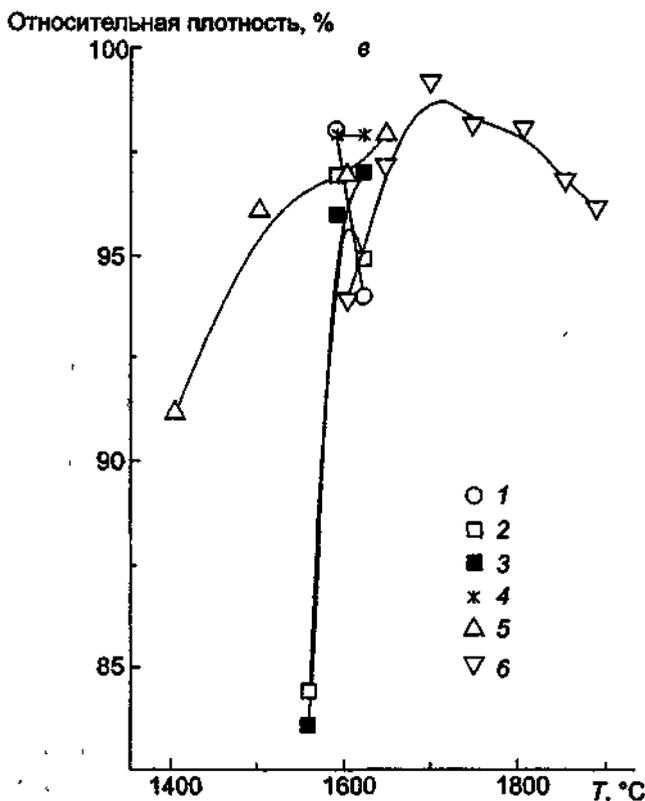


Рис. IV.4.1.6 Влияние времени помола, времени и температуры спекания на плотность керамических таблеток (а), керамических образцов (б) и изменение относительной плотности керамики $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры спекания [40] (в).

а — время помола: 1 — 4 ч, 2, 3 — 4 ч, 4 — 70 ч (по данным [27]);
 б — температура спекания: 1 — 1500°C, 2 — 1560°C, 3 — 1590°C, 4 — 1620°C (по данным [40]), в — материалы получены методом пиролиза при температуре 1000°C, время обжига 1,5 ч (по данным [40]). Методы получения образцов: 1 — раствор (об.%) 72 этанол — 28 вода; осевое прессование при 3,7 т/см², 2 — раствор (об.%) 72 этанол — 28 вода; осевое прессование при 3,7 т/см², перетираание и повторное прессование; 3 — раствор (об.%) 62 этанол — 18 вода — 20 глицерин; осевое прессование при 3,7 т/см², перетираание и изостатическое прессование при 3,7 т/см²; 4 — раствор (об.%) 72 этанол — 28 вода; осевое прессование при 3,7 т/см²; перетираание, осевое прессование при 0,6 т/см² и изостатическое прессование при 3,7 т/см², 5, 6 — из аморфных фаз смешанных гидроокисей алюминия и натрия (по данным [34]); 5 — обжиг на воздухе, 6 — обжиг в среде инертного газа

Высокая проводимость и хорошие механические характеристики достигаются в керамических образцах с очень малыми размерами зерен. Для получения такой керамики применяют горячее прессование — в этом случае имеют образцы с теоретическими значениями плотности и преимущественной ориентацией кристаллитов $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ перпендикулярно направлению приложенного давления. $\beta\text{-глинозем}$, стабилизированный литием, был создан вакуумным прессованием при 1400°C в графитовой

форме при давлении 31 МН/м^2 [65]. Как было показано [66], уплотнение керамики протекает намного быстрее, чем фазовое превращение из β - в β'' -фазу.

Керамика со 100%-ной плотностью получена прессованием под давлением 35 МН/м^2 при $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ [67]; добавки MgO , NaF и LiF улучшают плотность образцов и снижают температуру спекания с 1600 до 1350°C . Предельное давление прилагается после достижения максимальной температуры в $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$.

Другой способ увеличения плотности керамики — горячее изостатическое прессование спеченных образцов, содержащих только закрытые поры. При приложении давления $69\text{--}172 \text{ МН/м}^2$ и $T = 1330\text{--}1450^\circ\text{C}$ удалось устранить большую часть закрытой пористости керамики β -глинозема [68]. Одним из недостатков горячего прессования является возникновение текстуры в образцах [66, 67, 69], что приводит к анизотропии проводимости.

4.1.3. Получение монокристаллов. Основные трудности, связанные с получением монокристаллов β -глинозема, обусловлены двумя факторами: во-первых, материал разлагается перитектически и, во-вторых, при температурах выше 1400°C (рост происходит при температурах порядка 1930°C) в точке плавления наблюдается высокое давление паров Na над расплавом [70]. Есть два очевидных способа преодоления этих трудностей: создание избыточного давления в системе, подавляющего испарение натрия, и использование избытка натрия в шихте (например, берется отношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:4$ вместо $1:11$). Избыточное давление инертного газа понижает испарение Na в 2–3 раза, тогда как применение смеси инертного газа с кислородом за счет химического взаимодействия дает более ощутимый эффект.

Основные методы получения монокристаллов β -глинозема: выращивание монокристаллических булы методом Чохральского, выращивание ограненных кристаллов кристаллизацией из раствора в расплаве, выращивание кристаллов из расплава в запаянном тигле, выращивание профилированных кристаллов (грубы, ленты) методом капиллярного формообразования.

Монокристаллы $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ были выращены [71] по методу Чохральского в иридиевом тигле ($V = 130 \text{ см}^3$) в атмосфере $\text{N}_2 + \text{O}_2$. Состав шихты $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьировался от $1:4$ до $1:9$ (шихту предварительно спекали при 1200°C), а парциальное давление кислорода — от $5 \cdot 10^4$ до $1,5\%$, что позволяло выращивать кристаллы разного состава. Например, кристалл состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ был синтезирован из шихты $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ при содержании кислорода в 1% . Скорость вытягивания — 3 мм/ч для кристаллов диаметром $2\text{--}3 \text{ см}$ и длиной до 15 см . Росток отмечал [71], что ось роста булы обычно составляла 90° с кристаллографической осью c . Плоскость спайности в выращенных кристаллах совпадала с базальной плоскостью, что и ожидалось из рассмотрения слоистой кристаллической структуры (см. рис. IV.4.1.2). В свою очередь, заметная спайность часто приводила к ухудшению качества кристалла из-за сильного растрескивания вдоль оси роста. Другие дефекты монокристаллов — двойники и пузыри, обусловленные захватом второй фазы. Как было показано [71], изменение скорости вращения кристаллов (понижение до 20 об./мин) способствует уменьшению числа таких дефектов.

Бохман и Лефевр [72] сделали заключение, что для получения монокристаллов $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом Чохральского необходимо брать шихту, обогащенную Na_2O , и рост осуществляется даже при относительно невысоком избыточном парциальном давлении аргона в 20 атм . Область исходных составов, позволяющих выращивать монокристаллы $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, отвечает интервалу содержания Al_2O_3 $5\text{--}90 \text{ мол.}\%$. По мере расходования материала состав расплава смещается в сторону эвтектики, что компенсирует потери Na_2O за счет испарения, изменяя состав расплава в противоположном направлении. По данным [72] направление роста или параллельно оси c , или отклонено от нее на 27° (направление, перпендикулярное плоскости (109)).

Гексагональные пластины $\text{Na}\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ размерами до нескольких миллиметров и толщиной $0,5 \text{ мм}$ были выращены [73, 74] раствор-расплавным способом. В качестве флюса применяли оксид висмута Bi_2O_3 , что позволяло существенно понизить температуру ростового эксперимента до 1300°C . Li -, K -

Rb-замещенные соединения получали в результате обменных реакций в хлоридах соответствующих щелочных металлов.

Метод Киропулоса был использован в [75, 76] для получения тонких пластин β -глинозема состава $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. За счет медленного охлаждения расплава состава 10 масс.% MgO, 20 масс.% Na_2O , 70 масс.% Al_2O_3 от 2000 до 1700°C за 30 мин при наложении температурного градиента происходила кристаллизация как β -, так и β'' -глинозема [77]. Кристаллы отмывали от флюса (NaAlO_2) в кипящей соляной кислоте. Кристаллы $\text{Na}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ были выращены из флюса [78].

В [77] сообщалось о получении кристаллов β -глинозема, допированного Ва (состава $(0,7-0,9\text{Na}_2\text{O} \cdot (0,2-0,3\text{BaO}) \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3)$) раствор-расплавным методом из расплава криолита. Кристаллы $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ пластинчатой гексагональной формы толщиной 1 мм и длиной около 2 мм синтезированы посредством кристаллизации из газовой фазы [79].

Кристаллы $\text{Na}-\text{Li}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ получали [80] из расплава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; шихта помещалась в платиновый цилиндр, который запаивался, а затем в нем проделывались узкие отверстия для выхода испаряющегося газа. Кристаллы росли спонтанно в течение 4 дней при температуре 1695°C Mg-стабилизированный β'' -глинозем также был выращен этим способом.

Тонкие пластины $\text{Na}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ размером до 2 см и толщиной 0,6–0,7 мм получали использованием Na_3AlF_6 и $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{NaF}$ в качестве растворителя [81, 82]. Скорость роста кристаллов варьировалась от 4 до 0,3 мм/ч [82] в зависимости от размера кристалла: чем меньше кристалл, тем выше скорость его роста.

Кристаллы в форме монокристаллических труб и лент были получены методом Степанова [83–85] (подробнее см. гл II, §3) Кристаллы β -глинозема состава $\text{Na}_{1,62}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,31}$ и $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ состава $\text{Na}_{1,41}\text{Mg}_{0,62}\text{Al}_{10,45}\text{O}_{17}$ были выращены из расплава [86] методом снижения температуры и испарения флюса соответственно.

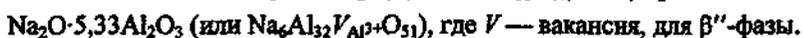
Кристаллы $\text{Na}-\text{Mg}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ были получены [87, 88] при медленном испарении Na_2O из эвтектического расплава, обогащенного Na_2O , в платиновом тигле со свободно подогнанной крышкой. Тонкие пластины размером $2 \times 2 \times 0,2$ мм $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ состава $0,84\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,8\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ образовывались [89, 90] из расплава (в масс. %) $35\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,2\text{MgO} \cdot 62\text{Al}_2\text{O}_3$ в тигле из платины или корунда. Расплав выдерживался при 1660°C в течение 24 ч, а затем медленно охлаждался сутки до 25°C. Кристаллы β'' -глинозема получали из раствора $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,86\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,45\text{CoO}$ в расплаве Bi_2O_3 на воздухе в Pt-тигле [91].

Метод индукционного плавления материала токами высокой частоты был использован [92] для выращивания монокристаллов β'' -глинозема, легированного Ni. Главная трудность при росте кристаллов $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ заключается в значительном изменении проводимости расплава при затвердевании. Кристаллы состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,30\text{NiO}$ имели голубую окраску и размеры до нескольких миллиметров.

Как правило, кристаллы as grown имеют состав, далекий от стехиометрического: избыток Na^+ компенсируется внедрением междоузельного кислорода O^{2-} , размещаемого в зеркальных плоскостях. Для получения образцов почти точного стехиометрического состава использовали [93] переход $\text{Na}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ сначала в NH_4^+ - β -глинозем обработкой в расплаве нитрата аммония при 210°C в течение 5 дней. Затем аммониевый кристалл выдерживали одни сутки в водороде при 645°C, при этом из кристалла удаляли группы NH_3 и H_2O . Образовавшийся H^+ - $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ был почти стехиометрического состава, и после его обработки в расплаве NaNO_3 (400°C) получали $\text{Na}-\beta$ -глинозем.

4.1.4. Кристаллическая структура. Общий вид структуры кристаллов β - и $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ показан на рис. IV.4.1.2, а на рис. IV.4.1.7 представлены проекции на плоскость $11\bar{2}0$. Катионы натрия находятся в слоях, разделяющих шпинельные блоки. Напомним, что элементарная ячейка $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ состоит из двух шпинельных блоков ($2 \times 11,3 \text{ \AA}$), разделенных плоскостью зеркальной симметрии [94, 95], в то время как $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ — из трех блоков ($3 \times 11,3 \text{ \AA}$), которые связаны тройной поворотной осью симметрии [96].

Составы идеальных стехиометрических фаз определяются следующими соотношениями:



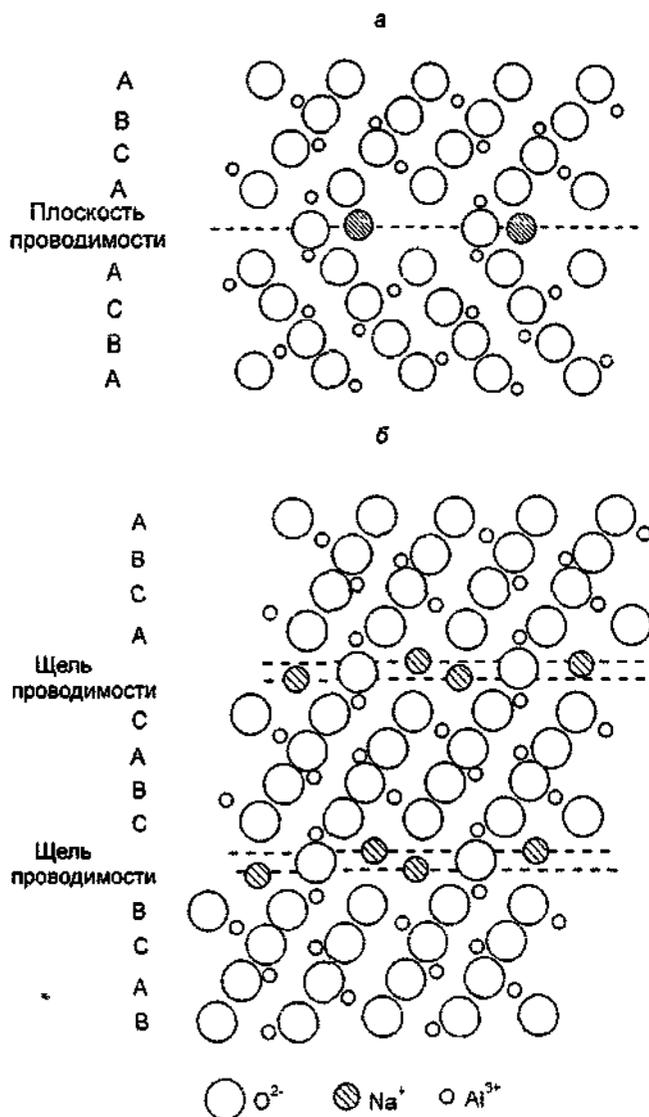


Рис 1V 4 17 Сечение идеализированной структуры β -глинозема (а) и β'' -глинозема (б) по плоскости $11\bar{2}0$, показывающее последовательность упаковки атомных слоев вдоль оси c

Таким образом, для β'' -фазы характерно наличие одной (на элементарную ячейку) катионной вакансии в шпинельных блоках. Если записать формульное выражение для β -фазы в виде $\text{Na}_3\text{Al}_{33}\text{O}_{51}$, то становится ясным, что β'' -фаза образуется из β -фазы замещением одного иона Al^{3+} в шпинельном блоке на 3 катиона Na^+ в плоскостях проводимости. Как правило, кристаллы β'' - Al_2O_3 содержат избыток в 15–30%, по отношению к идеальной формуле, катионов Na [94, 97, 98]. Кристаллографические характеристики β - и β'' -глиноземов представлены в табл. 1.

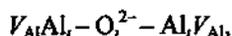
Таблица 1. Кристаллографические характеристики бета-фаз алюминатов и галлатов (по данным [94, 120, 231, 334, 336])

Соединение	Состав	Параметры			
		Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>d</i> , Å
Na-β-Al ₂ O ₃	Na ₂ O·9Al ₂ O ₃	P6 ₃ /mmc	5,594	22,530	4,76
	Na ₂ O·8Al ₂ O ₃		5,61	22,41	
	Na _{1,22} Al ₁₁ O _{17,15}		5,594	22,53	
Na-β-Ga ₂ O ₃	Na ₂ O·6,8Ga ₂ O ₃	P6 ₃ /mmc	5,81	23,13	4,87
	Na ₂ O·7,43Ga ₂ O ₃		5,81	23,13	
Na-β''-Al ₂ O ₃	0,84Na ₂ O·0,67MgO·5,2Al ₂ O ₃	R $\bar{3}$ m	5,626	33,489	
	Na _{1,72} Li _{0,88} Al _{10,68} O ₁₇		5,61	33,463	
Na-β''-Ga ₂ O ₃	Na ₂ O·5,9Ga ₂ O ₃	R $\bar{3}$ m	5,84	34,53	
	Na ₂ O·5,76Ga ₂ O ₃		5,84	34,53	

Введение избыточного количества оксида натрия в междоузлия идеальной кристаллической решетки сказывается как на структуре кристаллов, так и на транспортных свойствах β-глинозема. Большая часть рентгеноструктурных и нейтронографических исследований была посвящена определению типов дефектов, требуемых для сохранения электронейтральности кристалла в целом. Для компенсации заряда избыточных ионов натрия возможно образование вакансий Al³⁺ (как в случае β''-фазы) или введение дополнительных анионов O²⁻, располагающихся в проводящих плоскостях.

Детальное нейтронодифракционное структурное определение [99–104] распределения атомов в плоскостях зеркальной симметрии указывает, что ионы натрия в β-Al₂O₃ могут занимать три набора возможных позиций в проводящей плоскости (рис. IV.4.1.8, а): Биверс-Росс (BR), антиБиверс-Росс (aBR) и "межкислородные" (mO). Стехиометрические ионы Na заполняют BR (2d), а избыточные — mO (6h) и aBR позиции (2b) [94]. В позициях BR (с координатами (2/3 1/3 1/4)), имеющих, как и mO, большой размер, ион Na⁺ окружен тремя анионами O²⁻ из нижнего слоя, тремя из верхнего и тремя (типа O(5)) из плоскости проводимости. Длина связи в этих позициях увеличена и составляет приблизительно 2,8 Å в сравнении с нормальной величиной (около 2,4 Å). Позиции aBR (с координатами (0 0 1/4)) имеют гораздо меньший размер из-за близкого расположения двух ионов кислорода, принадлежащих верхней и нижней плоскостям. Расстояние Na–O в этом случае — порядка 2,3 Å. Позиции mO (6h) (5/6 1/6 1/4) находятся посередине между связывающими кислородами в щели проводимости, имеют шестерную координацию и не рассматривались в пионерской работе Биверса и Росса [95] (см. также данные по структуре плоскости проводимости при 5К [105]).

Междоузельные ионы кислорода O²⁻ расположены в проводящих плоскостях структуры и ассоциированы с дефектами по Френкелло в шпинельных блоках. Френкелевский дефект V_{Al}Al_i (где V — вакансия), представляющий пару "вакансия—междоузлие", образуется в результате смещения катиона Al³⁺ из позиции Al(I) в междоузельное положение. На один междоузельный ион O²⁻ приходится два дефекта — по одному дефекту на каждый шпинельный блок, смежный с ионом O²⁻ (см. рис. IV.4.1.2, б). Линейный дефект в кристалле может быть представлен в виде



и такие дефекты компенсируют избыточный заряд ионов натрия в нелегированном β-глиноземе. Теоретические расчеты также указывают [106] на предпочтительное образование таких линейных дефектов. Таким образом, нестехиометрия отражает дефектность строения β-глинозема, которая является внутренней структурной характеристикой.

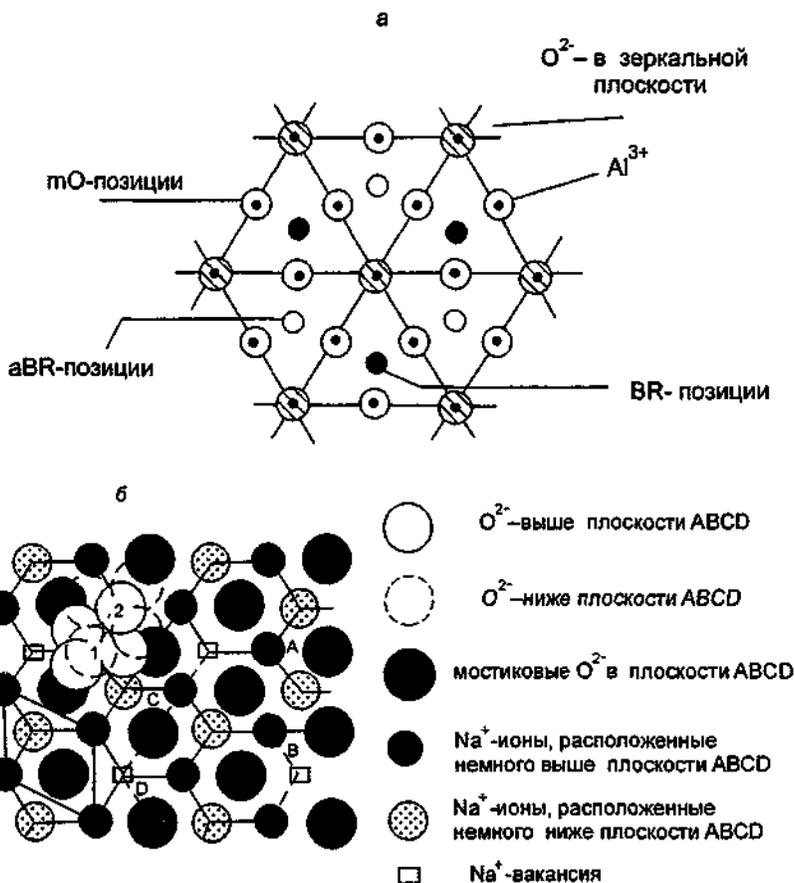


Рис IV 4 1.8. Щель проводимости в $Na\text{-}\beta\text{-}Al_2O_3$ (а) и $Na\text{-}\beta''\text{-}Al_2O_3$ (б)

Бета-алюминаты — нестехиометрические фазы, т.е. существуют в интервале составов. Внедрение дополнительных ионов натрия в плоскость проводимости сопровождается для сохранения электронейтральности появлением дополнительных ионов кислорода в позициях mO. Максимальное количество “сверхстехиометрических” Na^+ в $\beta\text{-}Al_2O_3$ отвечает составу $2,0Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, что согласуется с результатами, полученными из анализа фазовой диаграммы [107]. При этом надо учесть, что ионы натрия могут занимать позиции атомов алюминия Al(I) (переместившихся в междоузлия), а также размещаться по позициям aBR. В сильнонестехиометрических материалах $(1+x)Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ с $x \approx 1$ часть ионов натрия, как следует из ЯМР данных [108], занимает еще один сорт позиций. Ионы натрия в них малоподвижны, как вытекает из экспериментов по ионному обмену [109].

Влияние различных добавок на структурные характеристики обсуждалось в [110]. Метод ЭПР был использован для выяснения позиций, которые могут занимать в структуре ионы Mn^{2+} [80, 111, 112], Cu^{2+} [113], Ag^{2+} [114], Gd^{3+} [115].

Параметры гексагональной решетки β -глиноземов, определенные на керамических образцах, возрастают с увеличением содержания натрия в соединении: для $(1,16+x)Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, где $x = 0,19\text{--}0,59$, параметр a монотонно изменяется от 5,592 до 5,597 Å, параметр c — от 22,50 до 22,52 Å с минимумом 22,46 Å при $x = 0,4$ [116]. В монокристалле $\beta\text{-}Al_2O_3$, параметр c понижается с увеличением x

[9]: такое поведение связано с уменьшением электростатического отталкивания между соседними шпинельными блоками. Аналогичное поведение наблюдалось и для $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ [117].

Высокая подвижность Na^+ -катионов в плоскостях проводимости связана с достаточно большим числом вакантных позиций (при $x = 0,2-0,3$). При движении из BR позиций в aBR позиции ионы натрия проходят через "щель", образованную двумя ионами кислорода: размер щели $2,38 \text{ \AA}$ (ионный диаметр $1,9 \text{ \AA}$), но для большего катиона калия ($d = 2,66 \text{ \AA}$) возникают стерические затруднения. Для составов с $x \approx 0$ и $x \approx 1$ в β -глиноземе геометрия переноса Na^+ усложняется и требует особого внимания.

Структура β'' -глинозема по сравнению с β -фазой позволяет "принять" намного большее число междоузельных ионов натрия. Напомним, что формула идеального состава $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть записана в виде $\text{Na}_6\text{Al}_{32}\text{V}_{\text{Al}_3}\text{O}_{51}$. Однако такой материал нестабилен, и необходимо введение модифицирующих катионов (с зарядом, меньшим чем 3), которые замещают алюминий в шпинельном блоке. Поскольку эти дефекты имеют заряд +1 или +2, а не 0, как вакансии V_{Al^3} в идеализированной формуле, то полное укомплектование проводящего блока двумя ионами натрия на одну элементарную ячейку никогда не достигается. Таким образом, можно говорить о наличии вакансий натрия в щелях проводимости.

Геометрия плоскости проводимости в $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ менее сложна, чем в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. IV.4.1.8,б). Все катионы Na^+ занимают центры кислородных тетраэдров, и в элементарной ячейке в каждой щели проводимости находятся две позиции (см. также данные по структуре щели проводимости при 5 К [118]).

К числу ионов-стабилизаторов β'' -фазы относятся Li^+ , Co^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} . Установлено, что все эти ионы замещают алюминий в тетраэдрической позиции Al(II) [119–121]. Для стабилизированного ионами Mg^{2+} β'' -глинозема идеальный состав отвечает формуле $\text{Na}_{1,67}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$, а для стабилизированного литием β'' -алюмината — $\text{Na}_{1,67}\text{Li}_{0,33}\text{Al}_{10,67}\text{O}_{17}$. Максимальное содержание оксида натрия достигается, когда оба типа позиций для ионов Na^+ (рис. IV.4.1.8,б) полностью заняты, что приводит к формуле $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ [122]. Отсутствие вакансий в такой структуре вызывает резкое ухудшение транспортных свойств. Для легированного магнием материала такой тип локальной неоднородности изменяет содержание натрия в β -глиноземе [123], хотя маловероятно, что это единственное объяснение наблюдаемой нестехиометрии.

4.1.5. Дефекты в кристаллах β -глинозема. Вследствие двумерного характера проводимости в β -глиноземах, протяженные дефекты, такие, как дислокации, нарушения чередования слоев, взаимное прорастание и малоугловое развертывание межзеренных границ, оказывают влияние на проводящие свойства керамики [124–130].

Общность структурного типа и близость горизонтальных параметров структур β - и $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ предопределяют эпитаксиальное срастание фрагментов их кристаллических решеток по базальной плоскости с образованием смешанослойной структуры [123, 131–134]. Дефекты, найденные в $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, допированном Mg (например, шпинельные блоки с 7 или 11 кислородными слоями), ухудшают перенос натрия в проводящих плоскостях [135]. В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при температурах ниже 1550°C кристаллизуется не механическая смесь β - и $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, а смешанослойная фаза переменного состава. При повышении температуры и продолжительности обжига реакционной смеси в составе этой фазы уменьшается доля прослоек метастабильной $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ и возрастает доля стабильной $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. При температурах выше 1550°C β -глинозем представлен только стабильной разновидностью. В чистом виде, без примеси $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, β'' -фаза синтезируется в присутствии добавок шпинелеобразующих оксидов (Li_2O , MgO), которые стабилизируют ее структуру.

4.1.6. Сверхрешеточное упорядочение. Выше уже отмечалось, что фазы β -глинозема имеют высокую степень дефектности, особенно в плоскостях проводимости. В этих зонах возможно образование как ближнего, так и дальнего порядка.

Использование диффузного рентгеновского рассеяния позволили Коллину с соавторами [100, 104, 136–140] установить наличие сверхструктуры в β'' -глиноземах, т.е. упорядочения мобильных катионов Na^+ (и вакансий). Эти исследования, а также работы других авторов [101, 141, 142] указывают на существование хорошо упорядоченной структуры (рис. IV.4.1.9) с параметром сверхрешетки

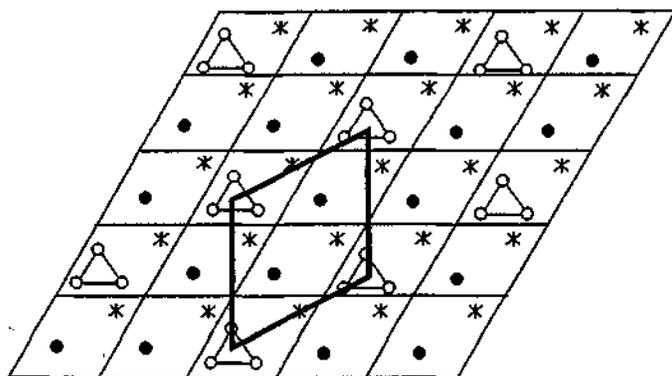


Рис. IV.4.1.9 Сверхструктурное упорядочение ионов в β'' -глиноземе, легированном оксидом магния и содержащем в проводящей плоскости элементарной ячейки 1,66 атомов Na.

● — BR-позиция, ○ — mO-позиция, * — мостиковый кислород, жирной линией выделена элементарная ячейка сверхструктуры с параметром $a_0\sqrt{3}$, где a_0 — параметр гексагональной решетки основной структуры.

$a_0\sqrt{3}$, где a_0 — параметр решетки в плоскости ab . Когерентная длина ξ (которая характеризует степень упорядочения) в проводящих щелях при комнатной температуре составляет около 70 Å для Na- β'' , 35 Å для K- β'' и 200 Å — для Rb- β'' -глинозёмов. При повышении температуры она уменьшается, достигая примерно постоянной величины в 20 Å в Na- β'' -глиноземе при 500–1000 К. Качественно образование сверхструктуры можно объяснить высокой концентрацией вакансий в щели проводимости и сильным эффективным кулоновским взаимодействием между ними [143]. При низких температурах вакансии упорядочиваются, чтобы минимизировать свободную энергию кристалла, а при повышении температуры возникает разупорядоченность. Когерентность исчезает (уничтожается) из-за обмена частицами в позициях BR и aBR (эти катионные позиции находятся в разных слоях щели проводимости и разделены небольшим расстоянием). Субструктура размерности ξ^2 называется когерентной областью (термин “домен” менее желателен, так как нет доменных стенок и остается общая непрерывность структуры). В когерентной области катионы предпочитают занимать позиции BR, а вакансии занимают позиции aBR в противоположном слое.

Упорядочение подвижных катионов в щелях проводимости влияет на транспортные свойства, а переход порядок — беспорядок в сверхструктуре β'' -глинозема, происходящий при 200°C, вероятно, отвечает за “неаррениусову” зависимость проводимости этого материала [143, 144].

4.1.7. Транспортные свойства Na- β -глинозема: проводимость, диффузия и механизм переноса.

Электропроводность

Интерес к материалам типа β -глинозема связан с их высокой проводимостью при температурах выше 300°C. На рис. IV.4.1.10 показаны температурные зависимости проводимости монокристаллических образцов, выращенных разными методами [77, 80, 91, 97, 145,

146] (см также [147–149]) Большинство измерений проведено в направлениях, перпендикулярных оси c (т.е. в плоскости проводимости) В то же время, как видно из рис IV 4 1 11, существует значительная анизотропия электропроводности [150, 151]

$$\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} = 10^{-2}-10^{-3} \text{ при } 300^{\circ}\text{C},$$

где σ_{\perp} , σ_{\parallel} — значения проводимости, измеренные перпендикулярно и параллельно оси c соответственно

Следует отметить, что проводимость даже номинально чистых (без специально вводимых примесей) кристаллов Na- β -глинозема варьируется [80, 91, 152–157] в достаточно заметных пределах при комнатной температуре $\sigma = 0,024-0,036 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (табл 2) Такое расхождение может быть связано как с использованием различных методик (разные электроды и методы измерения [158, 159], см подробнее гл III, §2, 11), так и с неодинаковым (реальным) составом образцов

Экспериментальные данные указывают [6], что наибольшая величина σ отвечает стехиометрическому составу $(1+x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x = 0,2-0,3$, в то время как обогащенные Na соединения имеют значения σ на порядок меньше [107] Энергии активации проводимости для образцов как с высокими значениями концентрации натрия ($x = 1$), так и с малыми ($x = 0$) существенно превышают (см табл 2) величины $E_{\sigma T}$ для $x = 0,2-0,3$ [6, 107, 160] Как видно из рис IV 4 1 10, улучшение транспортных свойств наблюдается при допировании материала например, введение Mg^{2+} существенно повышает σ и, кроме того, приводит к нарушению линейной зависимости $(\lg \sigma, 1/T)$ Отклонение от простого закона Аррениуса является характерной чертой поведения β'' -алюминатов (см ниже), но и в случае-Mg-допированного β - Al_2O_3 наблюдаемый эффект связан, по-видимому, со значительным взаимодействием между подвижными катионами натрия [77] По данным [91] при введении двухвалентного иона Co^{2+} в матрицу Na- β - Al_2O_3 наблюдается излом на температурной зависимости $(\lg \sigma, 1/T)$ в окрестности 200°C

Сопротивление поликристаллических керамических образцов варьируется в значительно больших пределах, чем это наблюдается для монокристаллов (табл 2) Такое поведение объясняется тем, что есть несколько факторов, влияющих на транспортные характеристики 1) неоднородность керамики, в которой сосуществуют β - и β'' -фазы, 2) зернистость и микроструктура образцов, 3) пористость керамики, т.е. низкие значения плотности, 4) наличие примесей (контролируемых и неконтролируемых), 5) существование планарных дефектов в базальной плоскости

Как известно, физико-химические свойства керамики в значительной степени обусловлены условиями синтеза, и в этом смысле β -полиалюминаты не являются исключением На рис IV 4 1 12 показано изменение состава керамики (точнее, соотношения β - и β'' -фаз) в зависимости от температуры синтеза как видно, доля β'' -фазы существенно снижается, если отжиг происходит при $T > 1750^{\circ}\text{C}$ Поскольку разница между проводимостями β - и β'' -фаз значительна (при 300°C $\sigma = 0,08$ и $0,2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответственно [9]), то очевидна прямая связь между электропроводностью и фазовым составом керамики Действительно, как видно из рис IV 4 1 13, неполное $\beta \rightarrow \beta''$ превращение значительно сказывается на сопротивлении керамики [24, 27, 40, 161–163], большой разброс точек связан с разницей в плотности образцов и их микроструктурой Кроме того, изменение объемного соотношения β/β'' фаз, а также варьирование микроструктуры зависит от химического состава образцов и условий термообработки [19, 156, 164, 165] Керамические образцы Na- β - Al_2O_3 зачастую состоят из монокристаллических зерен, “разделенных” межзеренными границами Межзеренные прослойки являются плохопроводящей фазой например, по данным Фарингтона [166] для межзеренных границ величина $\sigma = 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 23°C , в то время как для объемной фазы $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ Температурные зависимости электропроводности объемной и межзеренной фаз показаны на рис IV 4 1 14 [166, 167]

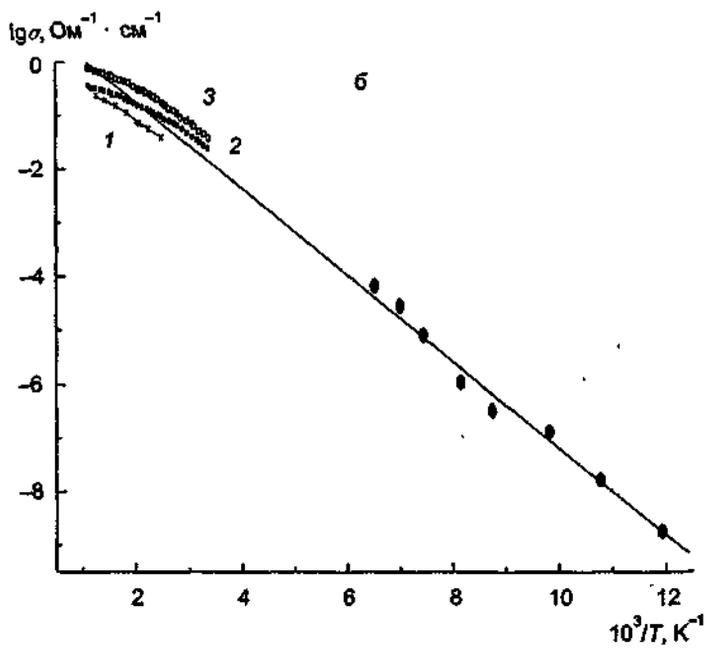
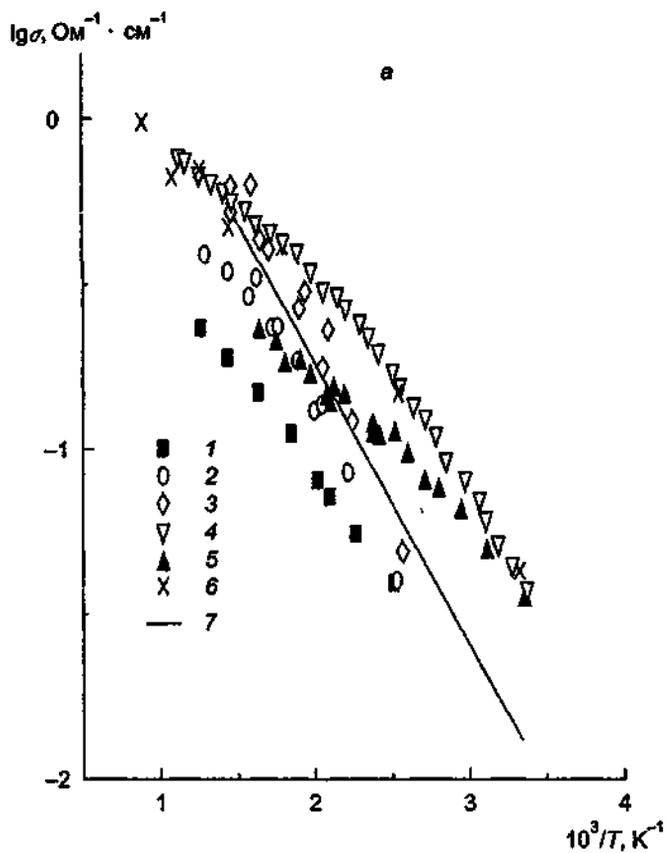


Таблица 2 Проводимость Na-β- и β''-глиноземов

Фаза, состав	$\sigma(T)$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	Температурный интервал, °С	Литература
β, мк	$\sigma T = 2,1 \cdot 10^3 \exp(-0,142/kT)$	25–600	[149]
β, лег Co ²⁺ , мк	$\sigma T = 4,023 \cdot 10^3 \exp(-0,139/kT)$ $\sigma T = 9,379 \cdot 10^3 \exp(-0,172/kT)$	200–600 20–200	[149]
β, лег Ni ²⁺ , мк	$\sigma T = 3,666 \cdot 10^3 \exp(-0,133/kT)$ $\sigma T = 2,23 \cdot 10^4 \exp(-0,203/kT)$	200–600 20–200	[149]
β, Na ₂ O 10Al ₂ O ₃ , мк	$\sigma = 13,02 \exp(-0,14/kT)$	25–300	[156]
β, Na ₂ O 8Al ₂ O ₃	$\sigma T = 3,3 \cdot 10^3 \exp(-0,158/kT)$	25–250	[154]
β, Na ₂ O 11Al ₂ O ₃	$\sigma T = 3,07 \cdot 10^3 \exp(-0,15/kT)$	25–400	[147]
β, Na _{1,66} Al _{10,33} Mg _{0,66} O ₁₇	$\sigma T = 8 \cdot 10^3 \exp(-0,17/kT)$	25–650	[97]
β, 1,23 Na ₂ O 11Al ₂ O ₃	$\sigma T = 2,47 \cdot 10^3 \exp(-0,142/kT)$	123–390	[199]
β	$\sigma T = 1,9 \cdot 10^3 \exp(-0,140/kT)$	120–470	[12]
β	$\sigma T = 2,37 \cdot 10^3 \exp(-0,165/kT)$	-150–(+820)	[152]
β	$\sigma T = 1,7 \cdot 10^3 \exp(-0,13/kT)$	25–300	[145]
β, мк	$\sigma T = 2,58 \cdot 10^3 \exp(-0,15/kT)$		[81]
β, мк (из расплава)	$\sigma T = 2,8 \cdot 10^3 \exp(-0,14/kT)$	25–700	[75]
β, мк (из раствор-расплава)	$\sigma T = 4,8 \cdot 10^3 \exp(-0,20/kT)$	25–700	[75]
β, лег Co ²⁺ , мк	$\sigma T = 5,2 \cdot 10^3 \exp(-0,19/kT)$	20–700	[75]
β	$\sigma T = 4,82 \cdot 10^3 \exp(-0,178/kT)$		[167]
β, Li, Mg лег, мк	$\sigma T = 3,12 \cdot 10^3 \exp(-0,17/kT)$		[81]
β, мк	$\sigma T = 3,2 \cdot 10^3 \exp(-0,15/kT)$	20–200	[153]
β'', стаб Co ²⁺ , мк	$\sigma T = 1,816 \cdot 10^3 \exp(-0,06/kT)$ $\sigma T = 1,552 \cdot 10^4 \exp(-0,154/kT)$	200–600 20–200	[149]
β'', Mg стаб, мк	$\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,1/kT)$ $\sigma T = \sigma_0 \exp(-0,17/kT)$	200–500 25–200	[81]
β'', Li стаб	$\sigma = 17,2 \exp(-0,226/kT)$	226–400	[245]
β'', Li, Mg стаб	$\sigma = 25,7 \exp(-0,247/kT)$ $\sigma = 20,1 \exp(-0,245/kT)$ $\sigma = 2,5 \exp(-0,242/kT)$	226–400 25–400 25–800	[245]
β''	$\sigma T = 3,14 \cdot 10^3 \exp(-0,18/kT)$	-130–(+400)	[246]
β'', Mg стаб, мк	$\sigma T = 2,34 \cdot 10^5 \exp(-0,22/kT)$	-100–(+25)	[89]
β'', Mg стаб	$\sigma T = 972 \exp(-0,217/kT)$	250–350	[43]
β'', лег 8Na ₂ O 2MgO 90Al ₂ O ₃	$\sigma T = 2,28 \cdot 10^3 \exp(-0,174/kT)$	20–300	[153]

Примечание мк — монокристалл, лег — легированный, стаб — стабилизированный (то же для табл 3, 5, 6)

Рис IV 41 10 Температурные зависимости проводимости монокристаллов β-глиноземов (а) и низкотемпературное поведение проводимости монокристалла Na-β-Al₂O₃ (производство фирмы Union Carbide) (по данным [146]) (б)

а 1 — Na-β-Al₂O₃ состава (мол %) 1,16Na₂O 11Al₂O₃, по данным [78], 2 — Na-β-Al₂O₃ состава (мол %) 1,34Na₂O 0,55MgO 11Al₂O₃, по данным [78], 3 — смешанный кристалл Na-β- и β''-Al₂O₃ состава (мол %) 1,34Na₂O 0,55MgO 11Al₂O₃, по данным [78], 4 — Na-β-Al₂O₃ состава Na_{1,82}Co_{0,70}Al_{10,10}O₁₇, по данным [91], 5 — Na-β-Al₂O₃ (производство фирмы Union Carbide) [145], 6 — Na-β-Al₂O₃ состава Na_{1,66}Mg_{0,66}Al_{10,33}O₁₇ (фаза, обогащенная натрием), по данным [97], 7 — Na-β-Al₂O₃, стабилизированный Li и Mg, по данным [81], б для сравнения показана проводимость Na-β-Al₂O₃ (1), Na-β-Al₂O₃ легированного Co (2), Na-β''-Al₂O₃, стабилизированного Co (3) (по данным [91])

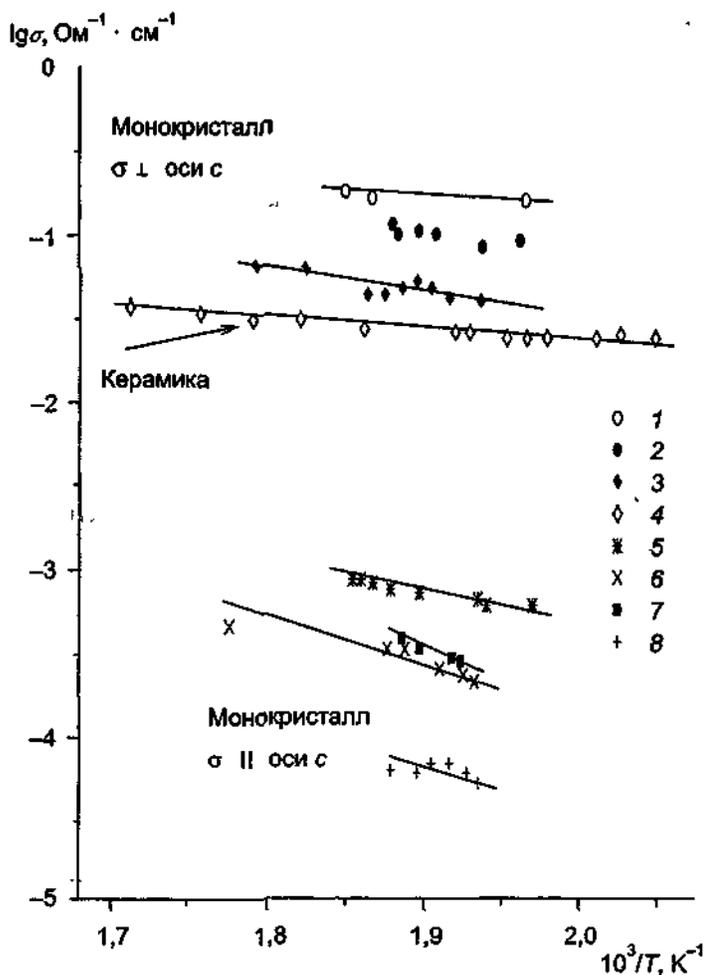


Рис. IV.4.1.11. Проводимость монокристаллов Na-β-Al₂O₃ при измерениях вдоль плоскости проводимости (1-3) и перпендикулярно к ней (5-8) для разных образцов (по данным [150]).

Микроструктура керамики β-глинозема определяется во многом температурой и временем синтеза [68, 162, 168-170]. Повышенные температуры и увеличенное время отжига приводят к образованию дуплексной микроструктуры, в которой большие (размером около 200×200 мкм), не связанные между собой зерна распределены в матрице из мелких зерен.

Поскольку проводимость β-алюминатов натрия носит двумерный характер, то на величине электрического сопротивления керамики будет сказываться ориентация зерен, т.е. эффект "извилистости". Для хаотично ориентированных зерен проводимость падает на 1/3, что легко рассчитывается из простейшей статистической модели [26]. Вместе с тем в процессе изготовления керамических образцов (например, ампул и трубок) наблюдается образование текстуры, т.е. предпочтительной ориентации зерен вдоль какого-либо направления. Например, в трубках кристаллографическая ось c ориентируется в радиальном направлении [70, 170-173], а разница в проводимости колеблется от 1,25 до 1,5 раз. Янгблуд с соавторами показал [169], что сопротивление керамики повышается от 2,84 до 4,45 Ом·см при уменьшении размера зерен от 100 до 2 мкм.

На рис. IV.4.1.6 показано изменение плотности керамики с варьированием различных параметров; как следует из этого рисунка, плотность образцов может достигать почти теоре-

Содержание β - Al_2O_3 , масс. %

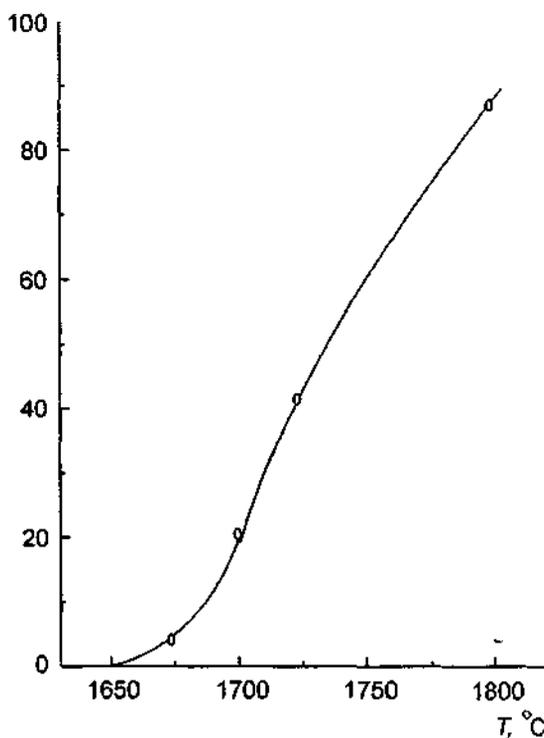


Рис. IV.4 1.12. Изменение соотношения β - и β'' -фаз в керамике состава (масс.%) $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 0,3\text{Li}_2\text{O}$ для разных температур обжига (по данным [9])

тического значения ($\rho \approx 3,26 \text{ г/см}^3$ в зависимости от состава), поэтому выбором надлежащего режима приготовления образцов можно улучшать и транспортные характеристики поликристаллического материала.

При изучении проводимости β -глинозема особое место занимает эффект легирования. Обсудим несколько основных причин, приводящих к изменению σ образцов [174–186]: 1) некоторые ионы могут замещать катионы Na^+ в зеркальной плоскости, что приводит к изменению концентрации натрия, а следовательно, и σ ; 2) ряд катионов может замещать катионы Al^{3+} в шпинельных блоках, при этом электронейтральность компенсируется изменением количества Na^+ в проводящей плоскости; 3) стабильность β - и β'' -фаз зависит от определенных добавок; 4) некоторые примеси в значительной мере влияют на плотность керамики, а следовательно, и на ее сопротивление.

Структура β -глинозема позволяет осуществить огромный ряд различных изоморфных замещений. Кислородные атомы в блоке могут быть частично замещены на азот, для чего при синтезе соединения в качестве источника азота используется AlN [187]. Проводимость оксинитридного β -глинозема выше, чем у нелегированного образца, так как в результате компенсации избыточного заряда происходит увеличение концентрации носителей заряда ионов натрия $\text{Na}_{2+x}\text{Al}_{2,2-x}\text{N}_x\text{O}_{3,4}$.

Катионные замещения иона Al^{3+} в шпинельном блоке ограничены лишь ионным радиусом: только ионы с радиусом меньше $0,97 \text{ \AA}$ могут заменить Al^{3+} . Все двухзарядные катионы с $r < 0,97 \text{ \AA}$ (кроме магния) образуются из атомов переходных металлов, т.е. потенциально могут изменять свою степень окисления. По этой причине только MgO и Li_2O — подхо-

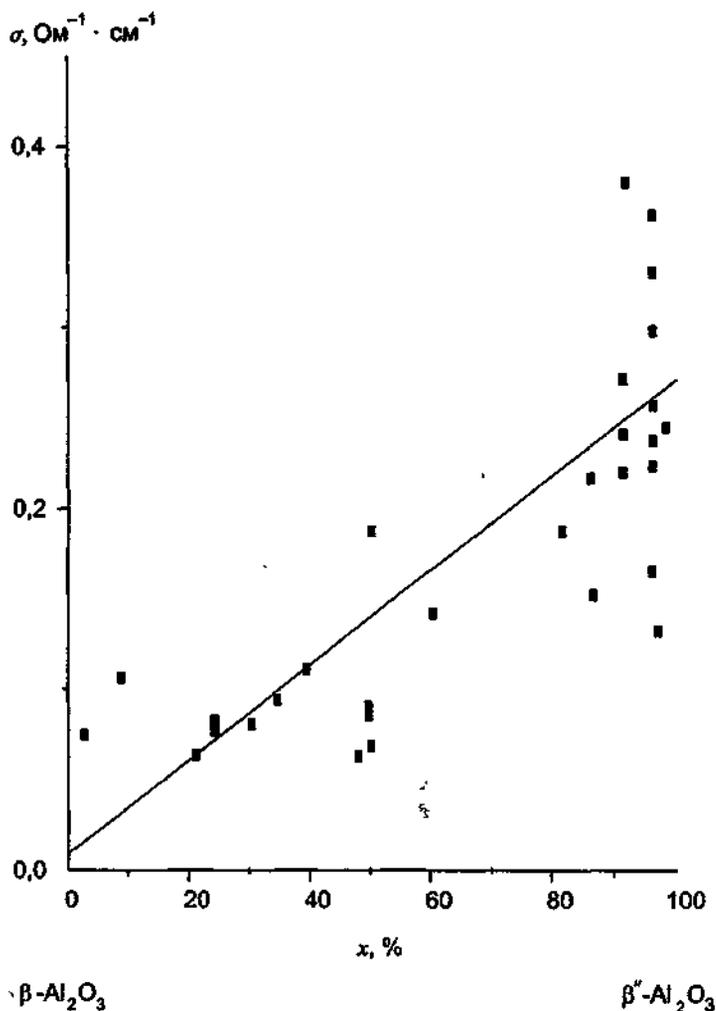


Рис. IV.4.1.13. Изменение проводимости керамики в зависимости от соотношения β/β'' -фаз в образце при $T = 350^\circ\text{C}$ (по данным [9]).

дующие легирующие компоненты для синтеза β -глинозема без существенной электронной составляющей.

Для того чтобы легирующие добавки стабилизировали ту или иную фазу β -глинозема, они должны быть внедрены в структуру на стадии спекания. Если литий, например, входит в структуру лишь на последующей стадии ионного обмена, то он попадает в щель проводимости, а не в шпинельный блок и не приводит к образованию β'' -глинозема. Катионы примесей с радиусом больше $0,97 \text{ \AA}$ (особенно щелочноземельные катионы), вошедшие в плоскости проводимости, затрудняют перенос Na^+ .

Ниже мы рассмотрим главным образом эффекты, связанные с изменением концентрации катионов натрия в плоскости проводимости. На рис. IV.4.1.15 приведены концентрационные зависимости σ для $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с внедренными двухвалентными катионами Ni, Mg, Cu, Zn: видно, что проводимость

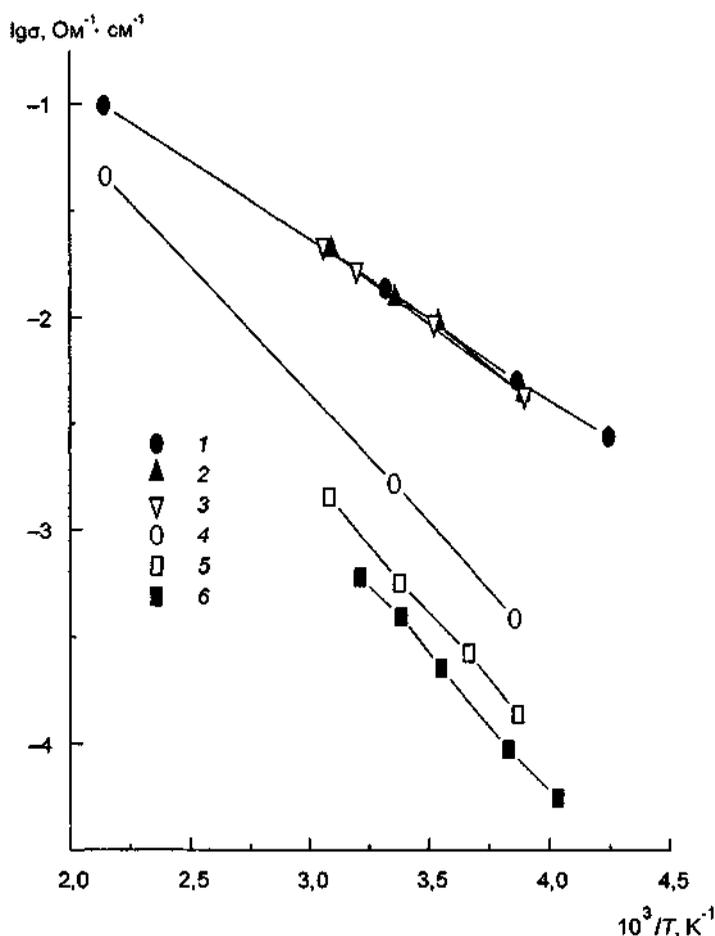


Рис IV 4.1.14 Температурные зависимости проводимости объема зерен (1 — 3) и межзеренных границ (4 — 6) поликристаллических образцов Na-β-Al₂O₃

1, 4 — данные [166], 2-6 — данные [167]

увеличивается [12] при возрастании концентрации допирующих ионов в номинальном составе $(1,16+x/2)\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{MO}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, а следовательно, и концентрации катионов натрия. К такому же эффекту приводит и введение Co [174, 188]. Электропроводность заметно изменяется и при варьировании концентрации Na⁺ при неизменном содержании допирующего элемента [174, 189] (рис IV.4.1.16). Добавки MgO, CoO, TiO₂, Mn₂O₄ практически не влияют на энергию активации проводимости [190]. Здесь необходимо отметить, что в керамических электролитах сопротивление границ зерен может давать заметный вклад, особенно при низких температурах, в общее сопротивление электролита, что не всегда учитывается. Поэтому, например, проводимости керамических образцов близкого состава, изученные в работах [174, 191], сильно различаются. В табл. 3 даны значения проводимости Na-β-Al₂O₃ как чистого, так и допированного различными катионами [191]. Во-первых, видно различие величин σ моно- и поликристаллических образцов, что, как отмечалось выше, вызвано двумерным характером проводимости. Коэффициент извилистости слабо зависит от температуры и при 300°C близок к 4. Во-вторых, σ повышается с ростом стехиометрического избытка (x) натрия в β-глиноземе

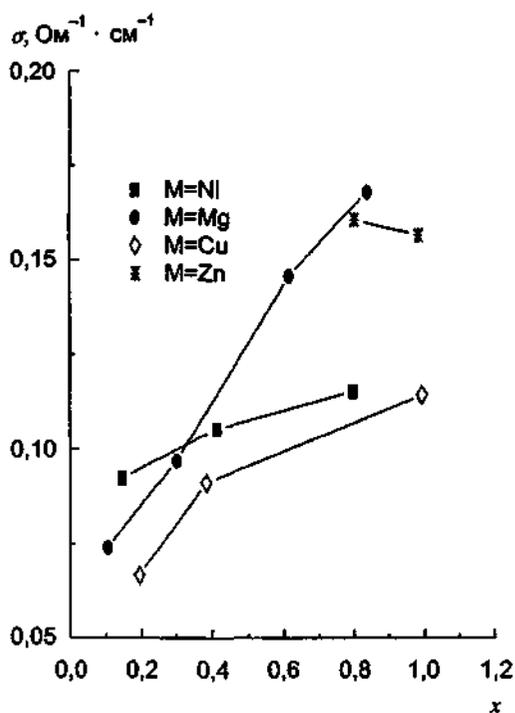


Рис IV 41 15 Влияние различных двухвалентных катионов на проводимость однофазных образцов β -фазы состава $(1,16+x)\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{MO}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ [12] при $T = 350^\circ\text{C}$

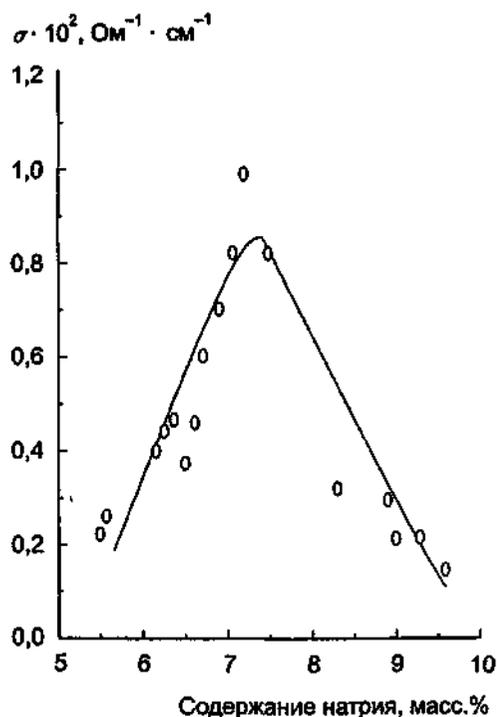


Рис IV 41 16 Зависимость электропроводности $\text{Na}\beta$ -глинозема, легированного 2% MgO , от содержания натрия в образце при $T = 25^\circ\text{C}$ (по данным [189])

Таблица 3. Влияние допирования на проводимость $\text{Na}\beta$ -глинозема при $T = 300^\circ\text{C}$ [191]

Состав	$\sigma, \text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
$1,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, мк	0,25
$1,1\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, к	0,041
$1,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	0,060
$1,1\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,56\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,88\text{MgO}$	0,085
$1,1\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,48\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,04\text{MgO}$	0,103
$1,1\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,81\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,38\text{ZnO}$	0,043
$1,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,75\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{MnO}$	0,081
$1,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,63\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,74\text{MnO}$	0,094
$1,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,0\text{MnO}$	0,125
$1,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,25\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,5\text{MnO}$	0,139
$1,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,88\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,24\text{NiO}$	0,056
$1,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,76\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,48\text{NiO}$	0,079
$1,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,72\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,56\text{CoO}$	0,088
$1,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,65\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,7\text{CoO}$	0,095
$1,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,53\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,94\text{CoO}$	0,133
$1,1\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,98\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,04\text{TiO}_2$	0,036
$1,1\text{Na}_2\text{O}\cdot 10,89\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,22\text{TiO}_2$	0,033

Примечание — керамика (то же для табл. 5, 6)

и с увеличением содержания двухзарядной шпинелеобразующей добавки M^{2+} . Напротив, введение четырехзарядных катионов Ti^{4+} приводит к уменьшению σ . Полученные результаты могут быть связаны с относительным содержанием ионов натрия и кислорода в проводящих плоскостях, так как ионы натрия способствуют проводимости, а анионы кислорода, наоборот, препятствуют прохождению тока. Следуя [192], шпинельные блоки стехиометрического β -алюмината можно представить состоящими из кластеров $(Al_{11}O_{16})^+$, единичный положительный заряд которых компенсируется отрицательным зарядом натрий-кислородных ионных пар $(Na-O)^-$. При отклонении состава от стехиометрического химическую формулу соединения можно записать в виде $(Na_{1+x}O_{1+0,5x})^-(Al_{11}O_{16})^+$. При введении катионов-заместителей в шпинельные блоки меняется эффективный положительный заряд блоков и соответственно изменяется компенсирующий заряд в щели проводимости. Если компенсация заряда происходит только за счет изменения содержания кислорода в зеркальной плоскости, то для двух- и четырехзарядных катионов M формула соединения становится $[Na_{1+x}O_{1+0,5x}]^{1,2y}[Al_{1-y}M_yO_{16}]^{1,2y}$ где $a = x/y$, причем знак “-” отвечает двухвалентному катиону-заместителю, а “+” — четырехвалентному.

Структурно-чувствительной характеристикой, отражающей наличие и катионов Na^+ , способствующих переносу заряда, и анионов O^{2-} , мешающих движению, служит величина [191]

$$z = (1+x)/(1+0,5a).$$

Как видно из рис IV 4 1 17, проводимость линейно зависит от z , т.е. определяется концентрацией не только подвижных носителей Na^+ , но и входящих в структуру плоскости неподвижных анионов O^{2-} .

Наиболее вероятные неконтролируемые примеси в β -глиноземе — кальций и кремний, и оба элемента влияют на микроструктуру и электропроводность керамических электроли-

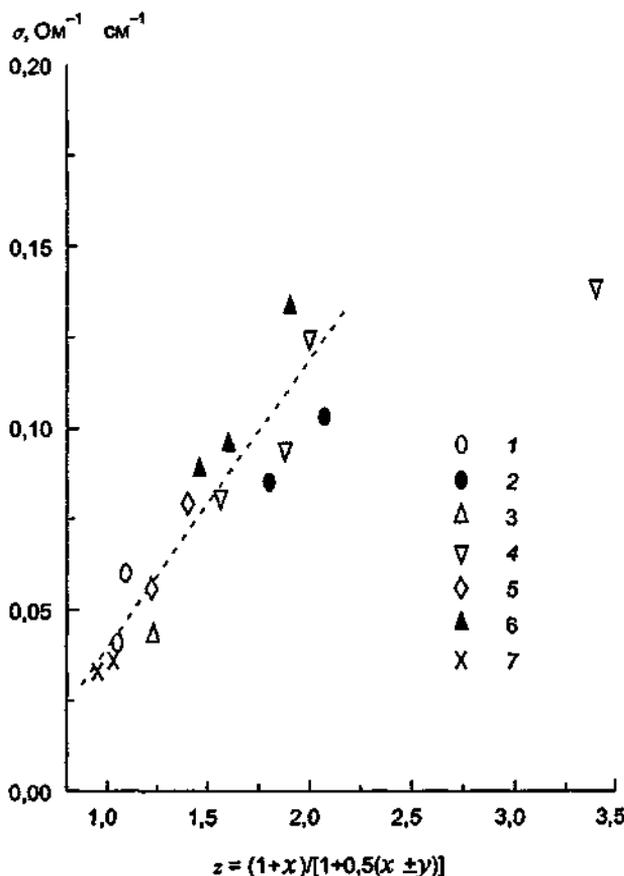


Рис IV 4 1 17 Проводимость β -глинозема $(1+x)Na_2O(11-y)Al_2O_3 \cdot 2yMO_n$, легированного двух- и четырехвалентными катионами ($T = 300^\circ C$)

1 — $y = 0$, 2 — $M = Mg$, 3 — $M = Zn$,
4 — $M = Mn$, 5 — $M = Ni$, 6 — $M = Co$, 7 —
 $M = Ti$ (по данным [191]), параметр a —
см текст

тов. Присутствие Са даже в очень малой концентрации облегчает рост зерен и вызывает образование алюминатов кальция на межзеренных границах. При этом резко возрастает сопротивление керамики [193, 194]. Введение SiO_2 в β -глинозем в количестве нескольких массовых процентов также приводит к возрастанию сопротивления электролита [195].

При исследовании влияния давления на свойства различных β -глиноземов было установлено [196], что до 4 кбар проводимость $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически не изменяется, в то время как электропроводность $\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивается, а $\text{K-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ — уменьшается. Такой эффект связан с тем, что крупному катиону калия движение еще более затрудняется при “сжатии” щели проводимости, а малый катион лития давление “сдвигает” к середине щели проводимости и тем самым облегчает его движение. Катионы Na^+ занимают благоприятное (оптимальное) положение в щели проводимости уже при нормальных условиях, и нужно приложить очень высокие давления (более 30 кбар), чтобы “зажать” ион Na^+ и тем самым увеличить сопротивление образца [197].

Д и ф ф у з и я Na^+ в $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Для выяснения механизма переноса Na^+ были проведены диффузионные исследования [2, 71, 198–201], причем в [199] эксперименты по определению проводимости и коэффициента диффузии были осуществлены на одних и тех же монокристаллических образцах со-

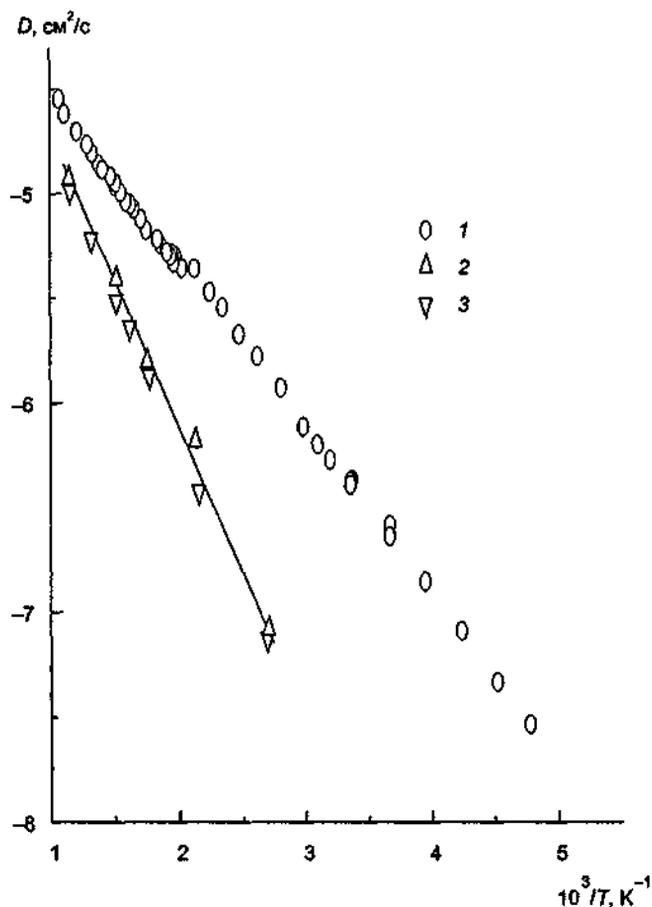


Рис. IV.4.1.18. Температурные зависимости коэффициента диффузии ионов Na^+ , полученные методом радиоактивных изотопов.

1 — монокристалл β -фазы состава (мол.%) $1,23\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ [199]; 2 — поликристалл β'' -фазы состава (мол.%) $8,9\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,7\text{Li}_2\text{O} \cdot 91,4\text{Al}_2\text{O}_3$ [249]; 3 — поликристалл β'' -фазы состава (вес.) $8,9\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 89,4\text{Al}_2\text{O}_3$ [249].

става $1,23\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Коэффициенты диффузии были получены либо методом радиоактивных меток в диапазоне температур от 210 до 750 К, либо из измерений скоростей обмена Na-ионов между кристаллом и расплавом соли в интервале 505–970 К. Температурные зависимости коэффициента диффузии Na^+ , приведенные на рис. IV.4.1.18, указывают на существование двух температурных областей с разными энергиями активации (в $\text{см}^2/\text{с}$):

$$D^* = 2,45 \cdot 10^{-4} \exp(-0,164/kT), \quad T < 200^\circ\text{C}$$

и

$$D^* = 2,12 \cdot 10^{-4} \exp(-0,169/kT), \quad T > 250^\circ\text{C}.$$

Ионная проводимость в интервале 120–400°C описывается одним уравнением

$$\sigma T = 2470 \exp(-0,142/kT),$$

т.е. нет никакой аномалии в окрестности 200°C. На рис. IV.4.1.19 показана температурная зависимость коэффициента Хейвена

$$H_R = D_\sigma / D^*;$$

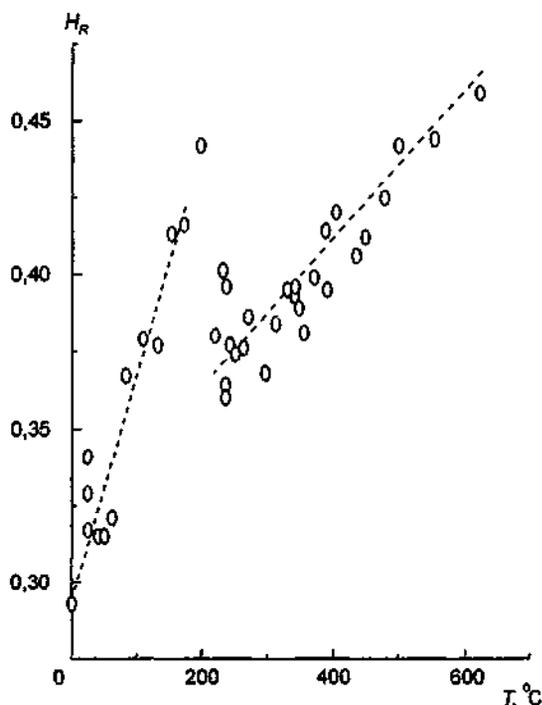


Рис IV 4 1 19 Температурная зависимость коэффициента Хейвена в монокристалле $1,23\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (по данным [199])

величина H_R изменяется от 0,45 при 870 К до 0,35 при 370 К. Обсуждение возможных моделей, описывающих механизм диффузии в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, проведено в [202–206].

Т е р м о Э Д С

Термоэлектрические измерения были осуществлены на ячейках с обратимыми электродами из Na_2O [207] и Na [208]. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС Θ показаны на рис. IV.4.1.20; обращает на себя внимание смена знака термоЭДС для ячейки $\text{Na}_2\text{O} | \text{Na}-\beta\text{-} \text{и } \beta''\text{-Al}_2\text{O}_3 | \text{Na}_2\text{O}$ при повышенных температурах. Причина такого поведения Θ к настоящему моменту не ясна и связана, по-видимому, с особенностями протекающих на

Θ , мкВ/К

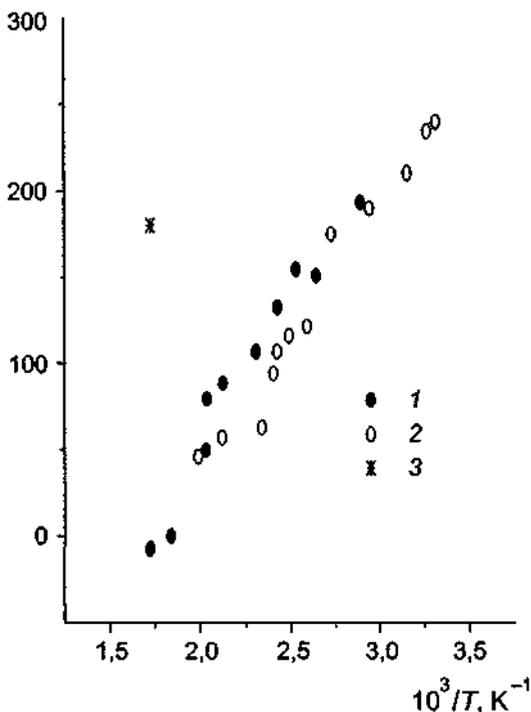


Рис IV 4 1 20 Температурные зависимости коэффициентов термоЭДС Na-β-глиноземов.

1 — Na-β^{II}-Al₂O₃ (по данным [207]); 2 — Na-β-Al₂O₃ (по данным [207]), 3 — Na-β-Al₂O₃ (по данным [208])

межфазных границах электрохимических реакций. Теплоты переноса составляют $Q = 0,16$ и $0,03$ эВ для ячеек с электродами из Na₂O и Na соответственно.

Микроскопика ионного переноса и механизм проводимости

Результаты измерений σ и D^* , а также структурная информация позволяют рассмотреть механизм проводимости β-глиноземов. Уже в 1967 г. Яо и Каммер предположили [2], что в Na-β-глиноземе перенос Na⁺ осуществляется по так называемому междоузельному механизму [148, 152, 209], заключающемуся в переходе катионов натрия из aBR-позиций в занятые BR-позиции с вытеснением Na⁺ из этих мест в вакантные aBR-положения. Однако в настоящее время известно, что часть ионов натрия занимает mO-позиции, что, безусловно, сказывается на механизме переноса. На рис. IV.4.1.21 показана гексагональная сетка, составленная из позиций, которые могут занимать ионы натрия (см. рис. IV.4.1.8,a). Поскольку в кристалле заселены не все позиции, то можно говорить о разупорядочении Na⁺-подрешетки, в которой ионы натрия могут перескакивать из позиции в позицию. Доказательством могут служить эксперименты на кристаллах с переменным числом Na⁺: при уменьшении концентрации "сверхстехиометрических" Na⁺ диффузия остается высокой до тех пор, пока кристалл не перейдет в область составов с меньшей, чем стехиометрическая концентрация ионов натрия. Расчеты потенциальной энергии, проведенные Вангом [209], показали, что энергетические уровни позиций расположены в последовательности BR→mO→aBR. Разность энергий между положениями BR и aBR составляет около 2 эВ. Это означает, что по мере введения дополнительных катионов Na⁺ в щели проводимости первыми заполняются BR-позиции (2 позиции на 1 элементарную ячейку). Затем формируются пары Na⁺-Na⁺, которые состоят из ионов, занимающих mO-позиции, и последними ионы Na⁺ занимают aBR-позиции.

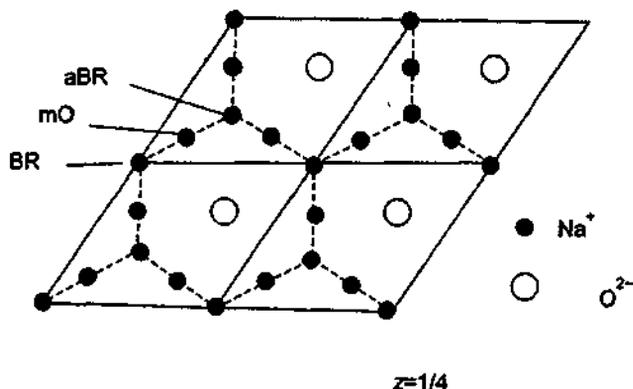


Рис. IV.4.1.21. Гексагональная сетка, образованная разрешенными позициями для ионов Na^+ .

Эксперименты показывают [99], что большая часть натрия находится в BR- и mO-позициях — 65 и 30% соответственно, а в aBR-позициях только около 5%.

Модельные расчеты, выполненные различными методами, позволили предположить [210–214] парный механизм переноса ионов натрия по схеме: $\text{BR} \rightarrow \text{aBR} \rightarrow \text{mO} \rightarrow \text{mO} \rightarrow \text{BR} \rightarrow \text{aBR}$. Это означает, что в процессе переноса участвуют все позиции и транспорт Na^+ является коррелированным процессом: происходит последовательный перескок пары $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ с позиций BR—aBR на позиции mO—mO и затем вновь на позиции BR—aBR, т.е. позиции mO являются “перевалочным” пунктом. Очевидно, что если часть mO-позиций занята избыточным (междоузельным) кислородом, то такие позиции блокируют перенос натрия. Отметим, что такое скоррелированное движение приводит и к понижению энергии активации транспортного процесса.

Высокая подвижность катионов натрия была подтверждена результатами ЯМР-исследований [108, 203, 215–220]: для объяснения наблюдаемых температурных зависимостей времен релаксаций было предположено [221], что релаксационный процесс описывается не простой дебаевской моделью, а более сложной, учитывающей взаимодействие движущихся ионов. Такая модель также адекватно описывает диэлектрические и механические потери Na- β -глинозема [221–224].

Как уже отмечалось (см. гл. III, § 14), оптические свойства твердых тел в диапазоне частот от 10 до 150 см^{-1} (т.е. ИК- и рамановское рассеяние) очень чувствительны к локальным колебаниям катионов. Из анализа ИК-спектров (рис. IV.4.1.22, а) был сделан вывод [75, 225–229], что мода 65 см^{-1} (пик, отвечающий этой моде, слабо сдвигается с температурой) отвечает колебаниям ионов Na^+ около BR-позиций. Колебательные моды с частотами около 100 см^{-1} связаны с движением Na^+ около mO-положений и поскольку эти моды термически

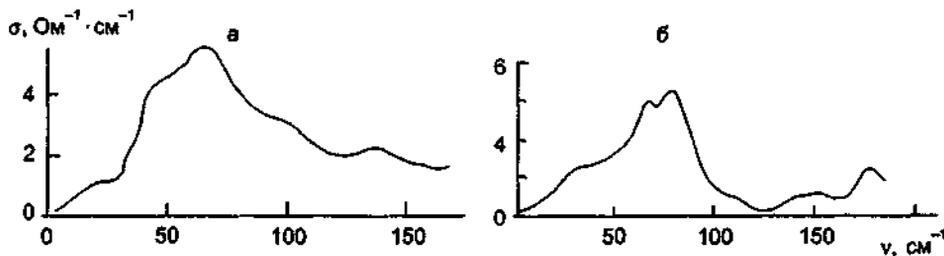


Рис. IV.4.1.22. Частотные зависимости проводимости Na- β - Al_2O_3 (по данным [74]) (а) и Na- β'' - Al_2O_3 (по данным [87]) (б) при $T = 300 \text{ К}$.

активированы, то это указывает на увеличивающийся вклад в ионный перенос катионов натрия из mO-позиций. Пики при 86 и 176 см^{-1} были интерпретированы как вклады от Na^+ в BR-позициях. Такой вывод поддерживается и результатами исследований и более стехиометричных кристаллов, в которых ионы натрия распределены главным образом по BR-позициям [228, 230].

Дополнительная информация была получена из анализа спектров комбинационного рассеяния [231–233], которая также согласуется со структурной моделью Na- β -глиноземов.

При частотах ниже 20 см^{-1} наблюдается диэлектрическая релаксационная абсорбция, которая вызвана термически активированным движением ионов "над потенциальными барьерами". На рис. IV.4.1.23 показаны частотные зависимости проводимости в ИК- и микроволновом диапазонах [234]: основные особенности спектров связаны с частотно-независимым микроволновым поглощением между $0,3$ и 3 см^{-1} и слабой температурной зависимостью микроволновой проводимости (по сравнению с проводимостью на постоянном токе). Данные для 180 К хорошо согласуются с проводимостью, которая показывает степенную зависимость от частоты ($\sigma \sim \omega^n, n < 1$). Такой тип частотной зависимости электропроводности характерен для многих ТЭЛ.

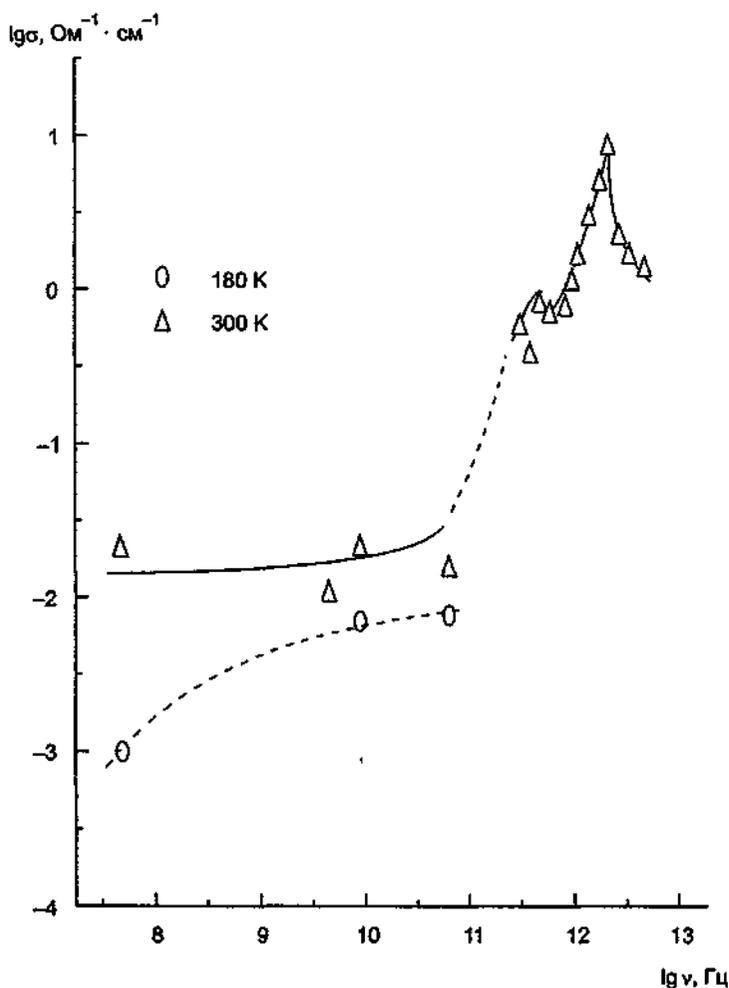


Рис. IV.4.1.23. Частотные зависимости проводимости монокристаллов Na- β - Al_2O_3 в микроволновом и ИК-диапазонах (по данным [234]).

При очень низких температурах ($T < 100$ К) целый ряд термических, электрических и механических характеристик Na- β -глинозема может быть описан в рамках формализма, применяемого при рассмотрении физических свойств стекол и аморфных систем [74, 221, 235–242].

4.1.8. Транспортные свойства Na- β'' -глинозема: проводимость, диффузия и механизм переноса.

Проводимость

Проводимость монокристаллов Na- β'' -глинозема показана на рис. IV.4.1.24 [77, 78, 91]; как из него видно, электропроводность всех без исключения β'' -полиалюминатов натрия в несколько раз выше, чем Na- β -глинозема, что связано как с особенностями кристаллической структуры (большая "толщина" щели проводимости), так и с большей концентрацией ионов натрия в соединениях (приблизительно $(5-6) \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$, что примерно на 35% выше концентрации Na в β -фазе). Основная особенность кривых $\sigma(T)$ состоит в том, что во всем исследованном диапазоне температур они не могут быть описаны простым соотношением аррениусовского типа: как правило, в координатах ($\lg \sigma$, $1/T$) наблюдаются отклонения от линейной зависимости (рис. IV.4.1.24). Например, по данным Фаррингтона [78], кристаллы, выращенные при 1660°C, в диапазоне температур от -100 до +25°C имеют постоянную энергию активации проводимости, равную 0,22 эВ, а затем величина $E_{\sigma T}$ медленно уменьшается до 0,12 эВ при 400°C.

Величины $E_{\sigma T}$ в низкотемпературном диапазоне (обычно ниже 150°C, т.е. в области, где выполняется соотношение Аррениуса) зависят как от способа выращивания кристалла, так и

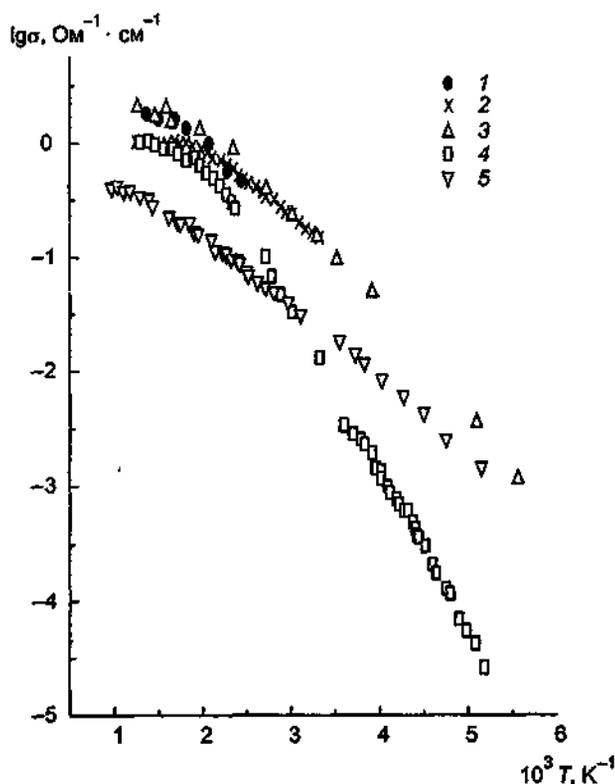


Рис. IV.4.1.24. Температурные зависимости ионной проводимости Na- β'' -Al $_2$ O $_3$.

1 — монокристалл состава (мол.%) 1,8Na $_2$ O · 1,3MgO · 11Al $_2$ O $_3$ [78]; 2 — монокристалл состава Na $_{1,82}$ Al $_{10,1}$ Co $_{0,70}$ O $_{17}$ [91]; 3 — монокристалл состава Na $_{1,87}$ Mg $_{0,67}$ Al $_{10,33}$ O $_{17}$, выращенный при 1600°C [89]; 4 — монокристалл, выращенный при 1690 — 1730°C [88]; 5 — монокристалл Na- β -Al $_2$ O $_3$ [88].

от его состава: образцы, легированные MgO и полученные при 1690–1730°C, имели $E_{\sigma T} = 0,31-0,36$ эВ [78, 243, 244], а стабилизированные ZnO, $E_{\sigma T} = 0,172$ эВ [244].

Проводимость поликристаллических образцов Na-β''-глинозема имеет довольно широкий разброс (см. табл. 2, [43, 245, 246]): это связано, как уже отмечалось, с тем, что наряду с β''-фазой образцы содержат некоторое количество и β-фазы. Кроме того, катионы-стабилизаторы β''-фазы также оказывают влияние на сопротивление материала.

Na-β''-фаза, стабилизированная литием, легко синтезируется, имеет высокую проводимость и хорошие механические свойства, но очень чувствительна к влаге (в том числе и к парам воды), что приводит к резкому возрастанию сопротивления кристалла. Образцы, стабилизированные Co, Ni, Cu, Zn, труднее получить [247, 248] как однофазный продукт, но их проводимость несколько выше, чем Li-стабилизированной β''-фазы.

Д и ф ф у з и я

Для выяснения механизма диффузии и особенностей переноса носителей заряда весьма важно иметь данные по диффузии носителей. Для β''-Al₂O₃ такие эксперименты были проведены (см. рис. IV.4.1.18) на поликристаллических образцах [249, 250], стабилизированных Li₂O и Li₂O, MgO (отметим, что электропроводность была также измерена именно на этих образцах [245]). Коэффициент диффузии (в см²/с) описывается выражением

$$D^* = 3,488 \cdot 10^{-4} \exp(-0,27/kT) \text{ (Li}_2\text{O, MgO-образец)}$$

и

$$D^* = 4,045 \cdot 10^{-4} \exp(-0,268/kT) \text{ (Li}_2\text{O-образец)}.$$

Из сравнения данных по диффузии и проводимости (см. табл. 2) видно, что поскольку энергии активации проводимости ($E_{\sigma T} = 0,284$ и $0,276$ эВ для Li₂O-, MgO- и Li₂O-стабилизированных образцов соответственно) и диффузии почти совпадают, то коэффициент Хейвена незначительно изменяется с температурой: от 0,18 при 95°C до 0,15 при 600°C для Li₂O, MgO-β''-Al₂O₃ и от 0,18 при 95°C до 0,16 при 600°C для Li₂O-β''-Al₂O₃.

Таким образом, можно сделать вывод, что и проводимость, и диффузия описываются одним и тем же термоактивационным процессом.

Для вакансионного механизма диффузии в кубическом кристалле, как было показано в гл. III, § 4, коэффициент корреляции $H_R = 1/3$, однако в двумерном случае необходимо ввести поправку в 0,5, что приводит к значению $H_R = 0,166$, т.е. близко к наблюдаемому в эксперименте.

Отметим, что теоретические расчеты дают $H_R \approx 0,38$ [251] и $H_R \approx 0,42$ [252]: сильное расхождение с экспериментом пока не находит своего объяснения.

Т е р м о Э Д С

Термоэлектрические измерения были осуществлены на ячейках с обратимыми электродами из Na₂O [207]. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС показаны на рис. IV.4.1.20; здесь также происходит смена знака термоЭДС при повышенных температурах. Теплота переноса составляет $Q = 0,188$ эВ.

М е х а н и з м п е р е н о с а

Схематическое изображение проводящей щели показано на рис. IV.4.1.25: ионы Na распределяются по двум сортам позиций (около 60% в 18h-позициях и примерно 40% в 6c-позициях), т.е. в Na⁺-подрешетке существуют вакансии (см. также данные по структуре щели проводимости при 5 К [118]).

Из анализа ИК-спектров (рис. IV.4.1 22,б) можно сделать вывод [87], что мода 67 см^{-1} отвечает колебаниям ионов Na^+ около $18h$ -позиций (соответствуют эквивалентным позициям BR и aBR), а колебательная мода с частотой 77 см^{-1} связана с движением Na^+ около $6c$ положений (близкие к позициям mO).

Спектры комбинационного рассеяния [144] указывают на существование молекулярных комплексов из трех Na^+ -ионов, окружающих одну натриевую вакансию.

Проводимость может быть рассмотрена в рамках модели двумерного случайного блуждания. Тогда коэффициент диффузии определяется

$$D = (1/3)v a_0^2 \exp(-E_d/kT),$$

где $(1/3)a_0^2\sqrt{3}$ — расстояние между позициями натрия; a_0 — постоянная решетки ($a_0 = 5,62\text{ \AA}$); v — частота попыток перескока. Для $v = 2 \cdot 10^{14}\text{ с}^{-1}$ и $E_d = 0,3\text{ эВ}$ $D = 1,5 \cdot 10^{-6}\text{ см}^2/\text{с}$.

Такая простая модель пренебрегает корреляциями, которые существуют в кристалле и приводят к появлению сверхструктуры в щелях проводимости (см. выше). Неаррениусовское поведение σ удалось объяснить в рамках подхода, учитывающего эффект сверхструктурного упорядочения [253]. Напомним расположение ионов в щели проводимости β'' -глинозема (рис. IV.4.1.8 и IV.4.1.25). Катионы натрия находятся выше и ниже геометрической плоскости, разделяющей шпинельные блоки. Некоторые Na -позиции вакантны (вакансии разделяют примерно четыре кратчайших расстояния между ближайшими соседями Na^+), а каждый ион натрия имеет три соседних иона Na^+ , причем в щели проводимости есть два слоя натриевых позиций (над и под плоскостью симметрии). Таким образом, в натриевых слоях существует около 17% вакансий. Каждый ион натрия координирован четырьмя ионами кислорода: тремя из одного слоя и одним из другого. Такая структура состава $\text{Na}_{1,67}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$ является полностью стехиометричной. Это означает, что вакансии в

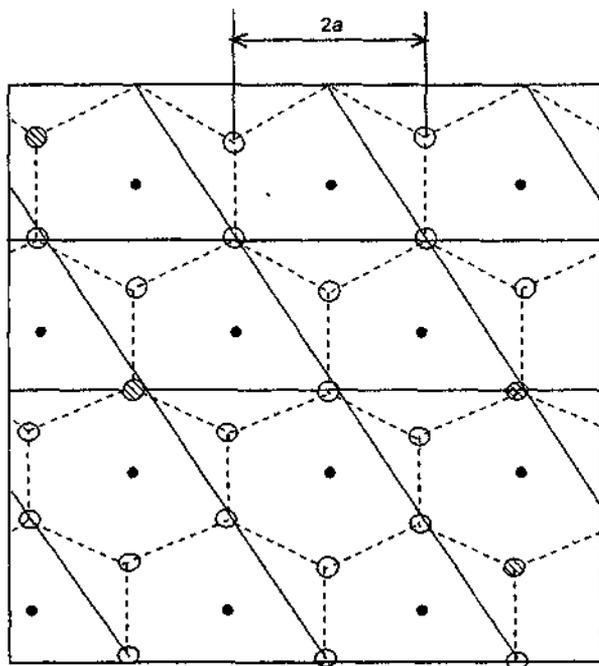


Рис. IV.4.1.25 Схематическое представление щели проводимости β'' -глинозема

Малые черные кружки — кислород $\text{O}(5)$, большие светлые — Na в BR -позициях, большие заштрихованные — вакансии Na

целом нейтральны, т.е. незаряжены. Вместе с тем локально вакансии являются “дырками” в двумерной плоскости заряженных ионов Na^+ и переносят отрицательный заряд. Это балансируется окружением натрия, главным образом тремя ближайшими соседями, каждый из которых имеет $1/3$ положительного заряда. В элементарной модели считается, что перенос осуществляется перескоками ионов натрия в вакансию, а вакансия смещается в противоположном направлении, в соответствии с отрицательным зарядом, который она имеет. Проводимости нет вдоль оси c , так как вакансии отсутствуют в шпинельном блоке, т.е. шпинельный блок ведет себя как диэлектрик.

Из анализа особенностей структуры щели проводимости следует вывод о вакансионном механизме проводимости. В то же время Ванг показал [253], что если все Na^+ -позиции, за единственным исключением, заняты ионами натрия, и если флуктуации кулоновского потенциала, определяющиеся присутствием Mg^{2+} -ионов-стабилизаторов в шпинельных блоках, пренебрежимо малы, то энергия активации диффузии очень мала (порядка 0,02 эВ), т.е. вакансия фактически является свободной. Такой результат можно понять следующим образом. Предположим, что в решетке существует N позиций, разделенных потенциальными барьерами высотой U_0 . Из этих N позиций $(N-1)$ позиции заняты и лишь одна вакантна. Если ионы не взаимодействуют между собой, то величина барьеров не изменяется, в противном случае ионы отталкиваются друг от друга, но такого отталкивания нет с вакансией, и в этом месте барьер значительно понижается.

Таким образом, в определении истинной энергии активации кристалла важную роль играют иные факторы, такие, как температура и состав. Это означает, что небольшие их изменения могут привести к большим изменениям в E_a . Энергия активации процесса переноса в реальном кристалле определяется главным образом взаимодействием между этими “квазисвободными” вакансиями и взаимодействием между вакансиями и ионами-стабилизаторами в шпинельном блоке. Рассмотренная модель также указывает, что взаимодействие между вакансиями (в основном электростатическое) может привести к некоторой упорядоченности вакансий. Существование такого порядка будет зависеть от температуры и концентрации вакансий. Наконец, было выявлено, что неаррениусовское поведение может быть связано с температурной зависимостью этого упорядочения. При возрастании температуры упорядочение уменьшается, потому снижается энергия активации. При высоких температурах вакансии становятся почти свободными, и условия роста кристалла, тип иона-стабилизатора и т.п. слабо сказываются на транспортных свойствах. Действительно, эксперимент показывает примерно равные значения проводимости для всех кристаллов: $\sigma \approx 1,3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 500°C . Подчеркнем, что в реальных образцах общая концентрация вакансий зависит от концентрации стабилизирующих ионов, которая, в свою очередь, определяется типом двухвалентных ионов (Mg , Zn) и условиями роста кристаллов.

Все вышесказанное означает, что Ванг постулировал движение френкелевских дефектов при низких температурах. Энтальпия активации может быть записана в виде

$$\Delta H(T) = \Delta H_F(T)/2 + \Delta H_m \quad (1)$$

где ΔH_F — энергия образования дефекта по Френкелю, а ΔH_m — энергия миграции. При этом предполагается, что ΔH_m является энергией миграции свободных вакансий, т.е. $\Delta H_m \approx 0,02$ эВ. Считая, что вакансии упорядочены в ограниченной области радиуса ξ (когерентная длина при сверхрешеточном упорядочении) и разупорядочены вне ее, можно получить [253] соотношение

$$\Delta H_F(T)/2 = a - b/\xi, \quad (2)$$

где a и b — константы. Поскольку ΔH_F и ξ известны из эксперимента, то можно сопоставить их величины, используя уравнение (2), как показано на рис. IV.4.1.26.

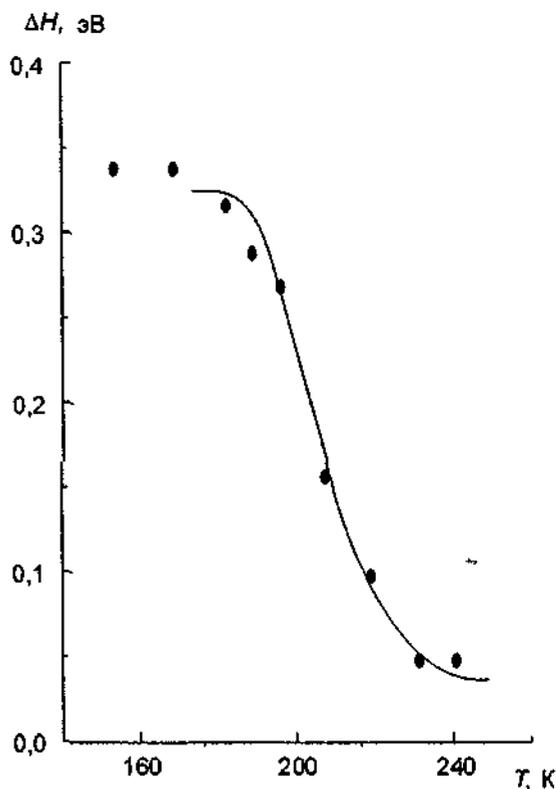


Рис IV 4 1 26 Энтальпия активации, рассчитанная из температурной зависимости проводимости (сплошная кривая)

Точки — энтальпия, рассчитанная по уравнению (2) [253]

Теория Ванга позволяет не только связать эффект сверхрешеточного упорядочения и проводимость Na-β''-алюминатов, но и объяснить характер неаррениусовского поведения $\sigma(T)$. Кроме того, как видно из табл. 4, кристаллы Na-β''-глиноземов, имеющие один и тот же состав, но выращенные при различных температурах, имеют разные величины энергий активации проводимости. Этот факт объясняется с учетом того, что кристаллы показывают и разные величины параметра ξ : образцы с большими значениями корреляционного параметра ξ имеют большие значения E_a , как и следует из соотношения (2). При замене Na⁺ на K⁺ корреляционная длина уменьшается и понижается энергия активации. Отметим, что для Na-β''-глинозема, стабилизированного Zn (табл. 4), энергия активации очень мала, хотя ξ достаточно велико. Это означает, что в данных кристаллах высокая проводимость и низкая энергия активации обусловлены большой концентрацией вакансий вне упорядоченных сверхрешеточных позиций. Такие "свободные" вакансии, как предполагается [144, 244], имеют значительную подвижность (выше, чем упорядоченные вакансии), что и приводит к относительно высокой проводимости в низкотемпературной области.

Механизмы переноса в β''-глиноземах также были активно исследованы с использованием методов компьютерного эксперимента [206, 252, 254–258]. Молекулярно-динамические расчеты подтвердили образование сверхструктуры при низких температурах, а также наблюдаемые отклонения от аррениусовской зависимости $\sigma(T)$. При высоких темпе-

ратурах преобладает вакансионный механизм проводимости, а при низких — сильно коррелированное движение ионов в сверхрешетке.

Таблица 4. Проводимость, энергия активации и когерентная длина ζ β'' -глиноземов при 25°C [144]

Кристалл	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$E_{\infty}, \text{эВ}$	$\zeta, \text{Å}$
Na- β'' -Mg(1700°C)	0,01	0,33	67
Na- β'' -Mg(1650°C)	0,04	0,26	57
K- β'' -Mg(1700°C)	0,12	0,15	30
Na- β'' -Zn(1700°C)	0,10	0,14	55

Примечание. Na- β'' -Mg(1700°C) означает Na-проводящий кристалл β'' -фазы, стабилизированной Mg при 1700°C.

4.1.9. *Технологические особенности β -глиноземов.* Как известно, высокая проводимость β -глиноземов делает эти материалы весьма перспективными для их использования в источниках тока, например в Na-S-аккумуляторах. Технологические задачи ставят вопросы длительной работоспособности керамических образцов Na- β -Al₂O₃ в достаточно жестких эксплуатационных условиях агрессивных сред и повышенных температур. Поэтому кратко остановимся на некоторых аспектах термических и механических свойств, деградации и сохранности электролитов.

Термические свойства

Поскольку β -глинозем должен работать в широком диапазоне температур, от -20°C (возможные условия хранения батарей) до 300°C (рабочий режим), и, кроме того, должен "сочетаться" по своим параметрам с другими конструкционными материалами (электроды, токосъемы и т.п.), знание их термических свойств [259-264] приобретает важное значение. Величины коэффициентов термического расширения (КТР) (табл. 5) показывают отсутствие существенной анизотропии, т.е. в рабочих режимах керамический электролит не испытывает значительных внутренних напряжений. Из табл. 5 также следует, что при изготовлении серно-натриевых аккумуляторов термические напряжения на границе электролит (Na- β -Al₂O₃)/изолятор (α -Al₂O₃) также не играют определенной роли, поскольку их КТР весьма близки. Другие важные термические свойства β -глиноземов можно найти в табл. 6.

Таблица 5. Коэффициенты термического расширения монокристаллов и керамики β -глиноземов

Материал	КТР·10 ⁶ , К ⁻¹	Литература
β -Al ₂ O ₃ , мк		
вдоль оси <i>a</i>	8,0	[117]
вдоль оси <i>c</i>	27	[261]
вдоль оси <i>c</i>	8,3	[117]
вдоль оси <i>c</i>	8	[261]
вдоль оси <i>c</i>	5,7	[263]
β'' -Al ₂ O ₃ , мк		
вдоль оси <i>a</i>	8,1	[117]
вдоль оси <i>c</i>	7,0	
β' -Al ₂ O ₃ , к	7,8	[14]
	6,8	[264]
$\beta+\beta''$ -Al ₂ O ₃ , к	7,2	[272]
α -Al ₂ O ₃ , к	8,8	[272]

Таблица 6. Тепловые свойства α - и β -глиноземов (удельная теплоемкость C_p , коэффициент теплопроводности α , сопротивление тепловому удару R)

Материал	C_p , кал/моль·К	α , Вт/мК	$R \cdot 10^2$, Вт/м
β - Al_2O_3 , к	273(300К) [272] 316(680К) [272]	3,0 (300 К) [272]	34,80 [272]
		2,9 (680 К) [272]	
		2,3–2,4 (600 К) [262]	
		2,0 (300 К) [208]	
β - Al_2O_3 , мк	100 (300 К) [73]	3,0 (100 К) [260]	
α - Al_2O_3 , к	20 (294 К) [11]	69 (294 К) [11]	301 [11]
		6,5 (1366 К)	
β'' - Al_2O_3 (Li_2O) текстура оси c текстура \perp оси c		2,21 (600 К) [262]	
		2,98 (600 К)	
β'' - Al_2O_3 (MgO) текстура оси c текстура \perp оси c		2,36 (600 К)	
		2,99 (600 К)	

В [265, 266] были изучены термическая стабильность β - и β'' -фаз Al_2O_3 и влияние высокого давления и модифицирующих добавок на переход в α -фазу глинозема.

Механические свойства

Упругие свойства монокристаллов описываются тензором упругой деформации; коэффициенты этого тензора для β - и α -глиноземов приведены в табл. 7. Как из нее видно, β - Al_2O_3 — более пластичное вещество, чем корунд. Об этом же свидетельствует и сравнение модулей Юнга и модулей объемного сжатия керамических образцов [267–271]

Таблица 7. Характеристики механических свойств β - и α -глиноземов

Характеристики	β - Al_2O_3		α - Al_2O_3 [11]
	Коэффициенты упругой анизотропии, $C_p \cdot 10^{11}$, дин/см ²	C_{11}	33,8 [268] 35,1 [269]
C_{12}		14,3 [268], 13,6 [269]	12,4
C_{33}		24,5 [268]	56,3
		23,0 [269]	
C_{44}		5,0 [268]	23,2
		4,5 [269]	
C_{66}	10,8 [269]	10,1	
Сопротивление излому, МН/м ²	230–330 [272]		240–400
Поверхностная энергия трещины, Дж/м ²	13 [68]		20–40
	24 [267]		
Твердость по Виккерсу, кгс/мм ²	1300–1500 [68]		3000
	1400 [272]		
Модуль Юнга, Н/м ²	2,1·10 ¹¹ [64]		4,4·10 ¹¹
	(1,93–2,13)·10 ¹¹ [68]		
Модуль объемного сжатия, Н/м ²	1,5·10 ¹¹ [68, 272]		2,2·10 ¹¹
	Монокристалл [271]		
	6,67·10 ¹¹ , вдоль оси a		
	3,45·10 ¹¹ , вдоль оси c		
Коэффициент Пуассона	0,26–0,27 [68]		0,25
	0,25 [270]		

Особо следует отметить малую величину коэффициента C_{44} для Na-β-глинозема, который характеризует усилие сдвига по базовым плоскостям.

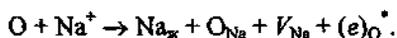
Для керамических образцов особое значение имеют различные прочностные характеристики (табл. 7). Прочность β-глинозема в сильной степени определяется микроструктурой керамики. Так, сопротивление излому керамики с высокой плотностью и средним размером зерен, не превышающем 5 мкм, достигает 250 МН/м², тогда как для керамики с крупными зёрнами оно может быть на порядок меньше [272]. Наличие макродефектов (поры, разросшиеся зёрна, скопления примесей) также ухудшает прочность керамических образцов [65, 272–274].

Деградация и разрушение

Опытная эксплуатация Na-S-ячеек с β-глиноземом свидетельствует о наличии процессов механической и электрической деградации, приводящей к разрушению керамики [275–277]. Образцы электролита могут выходить из строя из-за электрического пробоя при внутреннем коротком замыкании, при наложении слишком большого напряжения, при резком возрастании механических нагрузок и в результате термодинамических эффектов при нагреве и охлаждении.

Короткое замыкание часто происходит вследствие образования нитевидных дендритов натрия, которые “прорастают” через электролит. Это явление вызвано реакцией восстановления натрия и зависит главным образом от режима заряда ячейки и качества керамики [278–282]. Микротрещины действуют как концентраторы ионного тока, перенос натрия по трещине вызывает пуазейлево давление, которое, в свою очередь, “распирает” трещину. Еще одной важной причиной, влияющей на рост дендритов, служит наличие высоких локальных плотностей тока, возникающих, например, из-за неполной смачиваемости натриевых электродов.

После пребывания β-глинозема в контакте с жидким натрием часто наблюдается окрашивание электролита в темный цвет (коричневый, серый или черный). Потемнение материала связано с центрами коллоидного натрия [283–285], но их образованию предшествует возникновение точечных дефектов в соответствии с реакцией



Центры окраски, образующиеся в результате захвата кислородными вакансиями электронов (в позиции O5), и отвечают за изменение цвета электролита.

Другие виды окраски β-глинозема (например, голубая) могут появиться из-за присутствия в материале ионов переходных металлов [272].

В ряде случаев наблюдается зарождение металлических агрегатов (кластеров) в структуре β-глинозема [286–292], которые по мере разрастания вызывают разрушение материала.

При наложении высокого напряжения (несколько десятков вольт) на ЭХЯ с ТЭЛ может возникать электрический пробой. Выше порогового напряжения электролит перестает быть электронным изолятором, и у поверхности положительного электрода наблюдаются значительные разрушения. Напряжение пробоя зависит от температуры, качества керамики, типа электродов [293–296].

Растрескивание керамического электролита наблюдается и вследствие сильных механических напряжений, возникающих при сборке элементов или сопряжении отдельных частей ячеек [297].

Термическое разрушение материала электролита может происходить по разным причинам: из-за различия КТР β-глинозема и других конструкционных материалов; за счет локального повышения температуры; при разложении электролита с изменением молярных объемов [59, 298, 299]. Локальное возрастание температуры может быть обусловлено попаданием натрия и серы в трещину керамики, при этом происходит тепловой удар, который может вызвать разрушение образца [300, 301].

При выдержке на воздухе β-глинозем поглощает влагу и абсорбирует газы, что приводит к ухудшению его электролитических свойств. Эти эффекты зависят главным образом от качества керамики (шероховатости и микроструктуры) и состава глинозема (высокое содержание лития способствует поглощению влаги) [198, 302–313].

Очень часто разрушение электролита происходит при работе элемента, т.е. при одновременном влиянии на электролит электрического тока, химического взаимодействия с материалами электродов и протекания электрохимических реакций на гетерофазных границах. Таким образом, можно говорить об электрохимической деградации электролита, которая детально обсуждалась в ряде работ [299, 314–330].

4.1.10. Система Na-β-Ga₂O₃. В системе Na₂O—Ga₂O₃ были найдены [331] соединения, изоморфные натриевым бета-алюмосиликатам. Кристаллы аналогов β-Al₂O₃, β-галлаты, также являются ТЭЛ [332]. Как следует из анализа фазовой диаграммы системы Na₂O—Ga₂O₃ [332], для получения β''-фазы не требуется введения никаких стабилизирующих добавок, в отличие от глиноземной системы.

Монокристаллы этих соединений можно получить разными методами. Раствор-расплавный метод был использован [333] для роста кристаллов β-галлатов из шихты состава (масс.%) 78,0NaF·6,3Ga₂O₃·15,7NaCl. NaF использовали и как растворитель, и как источник ионов натрия. NaCl добавляли как "инертный" реагент, для того чтобы компенсировать испарение натрия в процессе роста образцов. Шихта выдерживалась при 1350°C в течение 2 ч, а затем медленно охлаждалась; полученные кристаллы имели размеры 1–5 мм и состав Na₂O·7,4Ga₂O₃. Монокристаллы Na-β''-Ga₂O₃ были выращены [334] из расплавленной шихты Na₂O—Ga₂O₃, которая находилась в тигле с заданным градиентом температуры. Монокристаллы вырастали в более холодной части лодочки и имели размеры до 1 см.

Несмотря на схожесть кристаллического строения Na-β-Ga₂O₃ и Na-β-Al₂O₃, замена Al на Ga приводит к увеличению щели проводимости (поскольку размеры ионов Ga превышают размеры ионов Al), поэтому можно ожидать изменения транспортных свойств β-Ga₂O₃. Кроме того, часть ионов натрия (около 10–15%) оказывается не в плоскости проводимости, а входит в состав шпинельного блока [335]. Параметры кристаллических решеток для β- и β''-фаз приведены в табл. 1.

Электропроводность бета-галлатов была изучена на монокристаллических образцах [336] и показана на рис. IV.4.1.27. Как из него видно, галлаты имеют более высокую проводимость, чем натриевый алюминат, но более удивительно, что энергия активации проводимости выше для более хорошо проводящих материалов. Значительное влияние на

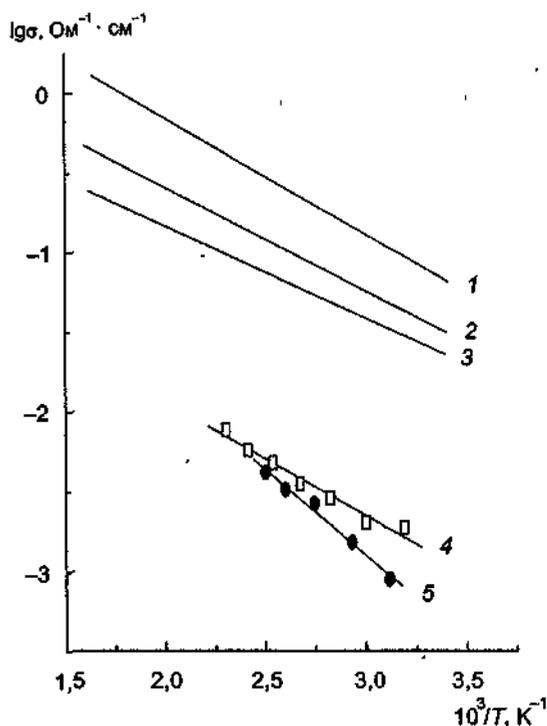


Рис IV.4.1.27. Температурные зависимости проводимости натриевых галлатов и алюмогаллатов

1 — Na-β''-Ga₂O₃, по данным [336]; 2 — Na-β-Ga₂O₃, по данным [336]; 3 — Na-β-Al₂O₃, по данным [336]; 4 — Na_{1,1}(Al_{0,5}Ga_{0,5})₁₁O_{17,05}, по данным [341]; 5 — Na_{1,3}(Al_{0,5}Ga_{0,5})₁₁O_{17,25}, по данным [341].

транспортные свойства оказывает концентрация ионов Na, что иллюстрируется на рис. IV.4.1.28.

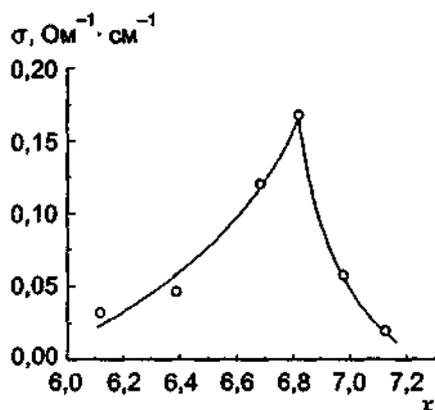


Рис IV 4 1 28 Композиционная зависимость проводимости системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Ga}_2\text{O}_3$ при $T = 150^\circ\text{C}$ (по данным [336]).

Коэффициенты диффузии Na^+ , найденные из данных по ионному обмену [335], составляют при 350°C $D^* = 2 \cdot 10^{-3}$ и $D^* = 7,6 \cdot 10^{-5}$ cm^2/c для β - и β'' -форм соответственно.

Ионная проводимость очень чувствительна к наличию влаги в окружающей атмосфере, поскольку молекулы воды очень легко адсорбируются и диффундируют в "щели проводимости" [337]. ИК- и рамановские спектры β - и β'' -фаз позволили оценить частоту попыток перескока ионов натрия как 57 и 69 cm^{-1} для β - и β'' -галлатов соответственно [338, 339]. Предполагая перескоковый механизм проводимости, т.е.

$$\sigma = \frac{nq^2vI^2}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

где v — частота попыток перескока, можно оценить отношение экспериментально найденных значений σ и v в предположении равенства числа носителей заряда и длин скачков. В этом случае отношение $\sigma(\beta''\text{-фазы})/\sigma(\beta\text{-фазы})$ варьируется от 1,9 до 2,8 при изменении температуры от 25 до 300°C [336], в то время как $v(\beta''\text{-фазы})/v(\beta\text{-фазы}) = 1,24$. Полученное значительное расхождение указывает на необходимость точного учета расстояний перескока и концентраций носителей в изученных материалах.

Смешанные алюмогаллаты натрия также обладают [340, 341] высокой ионной проводимостью, как указано на рис. IV.4.1.27.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Rankin G A, Mervin H E // J Amer Chem Soc 1916 Vol 38 P 568
- 2 Yu Yao Y-F, Kummer J T // J Inorg Nucl Chem 1967 Vol 29, N 9 P 2453
- 3 Третьяков Ю Д // Вестн Моск ун-та. Сер. Химия 1974 № 6 С 643
- 4 Kennedy J H // Solid electrolytes / Ed S Geller Berlin, 1977 P 105
- 5 Collongues R, Thery J, Boulot J P // Solid electrolytes / Eds P Hagenmuller, W van Gool New York, 1978 P 253
- 6 Dell R M, Moseley P T // J Power Sources 1981 Vol 6, N 2 P 143
- 7 Dell R M, Moseley P T // J Power Sources 1982 Vol 7, N 1 P 45
- 8 Strom U // Solid State Ionics 1983 Vol 8, N 4 P 255
- 9 Stevens R, Binmer J G P // J Mat. Sci 1984 Vol 19, N 3 P 695
- 10 Bates J B // Mat Sci Forum 1984 Vol 1 P 135
- 11 Sudworth J L, Tilley A R The sodium sulfur battery London, New York, 1985
- 12 Imai A, Harata M // J Appl Phys Japan 1972 Vol 11, N 2 P 180

- 13 Solid electrolytes and their applications / Ed E C Subbarao New York, London, 1980
- 14 Miller G R, McEntire B J, Hadnagy T D e a. // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K. Shenoy Amsterdam, 1979 P 83
- 15 Miller M L, McEntire B J, Miller G R // Amer Ceram Soc Bull 1979 Vol 58 P 522
- 16 Kvachkov R, Yanakiev A, Poulieff C N e a. // J Mat. Sci 1981 Vol 16, N 10 P 2710
- 17 Букун Н Г, Укуе Е А, Москвина Е Н, Доросинский А А // Журн неорг химии 1976 Т 21, № 7 С 1722
- 18 Коваленко В И, Букун Н Г // Журн неорг химии 1978 Т 6, № 2 С 281
- 19 Tan S R., May G J // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K. Shenoy Amsterdam, 1979 P 91
- 20 Raabe J, Szymanski A, Wlasiński W, Tomassi W // Electrochim Acta. 1979 Vol 24, N 1 P 31
- 21 Duncan G K, West A R // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 259
- 22 Mitoff S P // Fast ion transport in solids / Ed W van Gool Amsterdam, 1973 P 415
- 23 Van Zyl A // Solid state ionic devices / Eds B V R Chowdari, S Radhakrishna. Singapore, 1988 P 457
- 24 Youngblood G E, Vurkar A V, Cannon W R, Gordon R S // Amer Ceram Soc Bull 1977 Vol 56, N 2/3 P 206
- 25 Durrine R T // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 79
- 26 Powers R.W, Mitoff S P // Solid electrolytes / Eds P Hagenmuller, W van Gool New York, 1978 Ch 9
- 27 Baukal W, Beck H P, Kuhn W, Sieglen R // Power Sources 6 / Ed B Collins New Castle, Tyne, 1977 P 655
- 28 Zheng M, Zhong K // Recent advances in fast ionic conducting materials and devices / Eds B V R Chowdari, Q - G Liu, L-Q Chen Singapore, 1990 P 481
- 29 Букун Н Г, Укуе Е А, Лазарев А И, Доросинский А И // Изв АН СССР Неорг материалы 1975 Т 11, № 9 С 1626
- 30 Глызина Л Н, Фадеева В И, Третьяков Ю Д // Изв АН СССР Неорг материалы 1975 Т 11, № 6 С 1088
- 31 Takahashi T, Kawabara K // J Appl Electrochem 1980 Vol 10, N 3 P 291
- 32 Zaharescu M, Pärlog C, Stancovschi V e a. // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 1 P 55
- 33 Zaharescu M, Pärlog C, Stancovschi V e a // Mat. Sci Forum 1991 Vol 76 P 33
- 34 Неумечеева С Н, Попильский Р Я, Сахаров В В, Разумов Ю В // Изв АН СССР Неорг материалы 1977 Т 13, № 9 С 1691
- 35 Луговская Е С, Павликов В Н, Артемов В А, Коробанова Н Л // Изв АН СССР Неорг материалы 1976 Т 12, № 10 С 1849
- 36 Poulieff C N, Kvachkov R, Balkanov I M // Mat Res Bull 1978 Vol 13, N 4 P 323
- 37 Boilot J P, Kahn A, Thery J e a // Electrochim Acta 1977 Vol 22, N 7 P 741
- 38 Коваленко В И, Букун Н Г, Укуе Е А // Изв АН СССР Неорг материалы 1983 Т 19, № 8 С 1348
- 39 Tseng T Y, Tsai H M, Uen T M // J Mat. Sci Lett. 1986 Vol 5, N 4 P 433
- 40 Kato A, Hirata Y // Memours Fac Eng (Kyushu Univ) 1985 Vol 45, N 4 P 251
- 41 Johnson D W, Jr, Granstaff S M, Jr, Rhodes W W // Amer Ceram Soc Bull 1979 Vol 58, N 9 P 849
- 42 Vogel E M, Johnson D W, Jr, Yan M F // Amer Ceram Soc Bull 1981 Vol 60, N 4 P 494
- 43 Kuribayashi K, Nicholson P S // Mat Res Bull 1980 Vol 15, N 11 P 159
- 44 Nagai M, Kuribayashi K, Nicholson P S // Ceramic powders / Ed P Vincenzini Amsterdam, 1983 P 461
- 45 Markan T L, Bones R J, Woodhead J L, Wassell L L UK Patent. 1975 N 1386244
- 46 Chen K -G, Tian S -B, Lin Z -X // Ceramic powders / Ed P Vincenzini Amsterdam, 1983 P 587
- 47 Yoldas B E, Partlow D P // Amer Ceram Soc Bull 1980 Vol 59, N 6 P 640
- 48 Terade K, Yamaguchi S, Iguchi Y, Imai A // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 111
- 49 Maki T, Sakka S // J Ceram Soc Japan 1989 Vol 97 P 1071
- 50 Iwauchi K, Maki T // Phys Stat Sol (a) 1990 Vol 122, N 2 P 503
- 51 Charles R.J., Mitoff S P, Horris W G US Patent 1971 N 3 607 435
- 52 Gordon R.S Final technical report, Ford sodium/sulfur battery program, National Science Foundation Washington DC Contract NSF-C-805, 1978
- 53 Byczko W, Robenblat J L, Nicholson P S // Amer Ceram Soc Bull 1976 Vol 55, N 3 P 286
- 54 Rivier M, Pelton A D // Amer Ceram Soc Bull 1978 Vol 57, N 2 P 183
- 55 Troczynski T.B, Nicholson P S // J Amer Ceram Soc 1985 Vol 68, N 10 P C-277
- 56 Lim Z.X, Wen Z.Y, Gu Z.H // Solid state ionic materials / Eds B V R Chowdari, M Yahaya, I A Talib, M M Salleh Singapore, 1994 P 185
- 57 Tsukuda K, Hoxeaki K., Ono S, Yamada A // J Ceram Soc Japan 1998 Vol 106, N 8 P 835
- 58 Duncan J H, Gordon R.S, Powers R.W e a. The sodium sulfur battery London, New York, 1985
- 59 Поднякова Г Т, Голубева О П, Левченко В М // Изв АН СССР Неорг материалы 1982 Т 18, № 9 С 1594
- 60 Powers R.W // J Electrochem Soc 1975 Vol 122, N 4 P 490
- 61 Червоный А Д, Балуев А В, Букун Н Г // Теплофиз выс температур 1973 Т 11, № 3 С 664
- 62 Duncan J H, Bugden W G // Proc Brit Ceram Soc 1981 N 31 P 221
- 63 Jones I W, Miles L J // Proc Brit. Ceram Soc 1971 N 19 P 161
- 64 Tan S R, May G J // J Mat Sci 1977 Vol 12 P 1058

- 65 Virkar A V, Tennenhouse G J, Gordon R S // J Amer Ceram Soc 1974 Vol 57 P 508
- 66 Virkar A V, Ketcham T D, Gordon R S // Ceramurgia Int 1979 Vol 5, N 2 P 66
- 67 McDonough W J, Flinn D R, Stern K H, Rice R W // J Mat Sci 1978 Vol 13 P 2403
- 68 May G R, Tan S R, Jones J W // J Mat Sci 1980 Vol 15 P 2311
- 69 Ohta T, Harata M, Imai A // Mat Res Bull 1976 Vol 11, N 10 P 1343
- 70 Kummer J T // Prog Solid State Chem 1972 Vol 7 P 141
- 71 Rothrock L R // J Cryst Growth 1977 Vol 39 P 180
- 72 Baughman R J, Lefever R A // Mat Res Bull 1975 Vol 10 P 607
- 73 McWhan D B, Varma C M, Hsu F L S, Remeika J P // Phys Rev B 1977 Vol 15, N 2 P 553
- 74 Allen S J, Jr, Cooper A S, De Rosa F e a // Phys Rev B 1978 Vol 17, N 10 P 4031
- 75 Collin G, Boilot J P, Kahn A e a // J Solid State Chem 1977 Vol 21, N 4 P 283
- 76 Collin G, Comes R, Boilot J B, Colomban Ph // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 1 P 59
- 77 Imai A, Harata M, Shundo I, Bannai E // J Appl Phys Japan 1981 Vol 20, N 8 P 1605
- 78 Sumiyoshi Y, Ushio M // J Amer Ceram Soc 1990 Vol 73, N 10 P 3015
- 79 Barklie R C, O'Donnell K // J Phys C Solid State Phys 1977 Vol 10 P 4127
- 80 Briant J L, Dunn B // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 163
- 81 Sumiyoshi Y, Ushio M, Nishimura M // J Chem Soc Japan 1987 N 6 P 1001
- 82 Ushio M // J Mat Sci 1995 Vol 30, N 11 P 2981
- 83 Cocks F H, Stormont R W // J Electrochem Soc 1974 Vol 121, N 4 P 596
- 84 Morrison A D, Stormont R W, Cocks F H // J Amer Ceram Soc 1975 Vol 58, N 1 P 41
- 85 Андреев Е П, Белая А Н, Куколь В В и др // Физика и химия твердого тела / Под ред. Я.Е. Гегузина. Харьков, 1983 С 7
- 86 Tietz F, Koepke J, Urland W // J Cryst Growth 1992 Vol 118, N 3/4 P 314
- 87 Hayes W, Hopper G F // J Phys C 1983 Vol 16, N 13 P 2529
- 88 Farrington G C, Briant J L // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 395
- 89 Farrington G C, Briant J L // Mat Res Bull 1978 Vol 13, N 8 P 763
- 90 Frase K G, Thomas J O, McGhie A R, Farrington G C // J Solid State Chem 1986 Vol 62, N 1 P 297
- 91 Chen S, White D R, Sato H e a // J Solid State Chem 1986 Vol 62, N 1 P 26
- 92 White D R, Chen S, Harrison H R, Sato H // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 255
- 93 Barklie R C, Niklas J R, Spaeth J M, Bartram R H // J Phys C 1983 Vol 16, N 3 P 579
- 94 Peters C R, Bettman M, Moore J W, Glick M D // Acta Cryst B 1971 Vol B27, N 9 P 1826
- 95 Beevers C A, Ross M A S // Z Kristallogr 1937 Bd 97, N 1/2 S 59
- 96 Bettman M, Peters C R // J Phys Chem 1969 Vol 73, N 6 P 1774
- 97 Baffier N, Badot J C, Colomban Ph // Mat Res Bull 1981 Vol 16 P 259
- 98 Schmid C // J Mat Sci Lett 1986 Vol 5, N 3 P 263
- 99 Roth W L, Reidinger F, La Placa S J // Superionic conductors / Eds G D Mahan, W L Roth New York, 1976 P 223
- 100 McWhan D B, Dernier P D, Vettier C e a // Phys Rev B 1978 Vol 17, N 10 P 4043
- 101 Roth W L, Anne M, Tranqui D, Heidemann A // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 267
- 102 Frase K G, Thomas J O, Farrington G C // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 307
- 103 Dohy D, Lucazeau G, Bougeard D // Ibid P 199
- 104 Collin G, Boilot J P, Colomban Ph, Comes R // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 663
- 105 Carduner K R, White D // J Chem Phys 1986 Vol 85, N 6 P 3173
- 106 Wang J C // J Chem Phys 1980 Vol 73, N 11 P 5786
- 107 Bourke M A M, Hooper A, Moseley P T, Taylor R C // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 5/6 P 67
- 108 Dubin R R, Story H S, Powers R W, Bailey W C // Mat Res Bull 1979 Vol 14, N 2 P 185
- 109 Brieter W, Farrington G C // Mat Res Bull 1978 Vol 13, N 11 P 1213
- 110 Catti M, Cazzanelli E, Invaldi G, Mariotto G // Phys Rev B 1987 Vol 36, N 18 P 9451
- 111 Barklie R C, O'Donnell K, Murtagh A // J Phys C Solid State Phys 1977 Vol 10 P 4815
- 112 Abello L, Schwerdtfeyer C F // Solid State Commun 1982 Vol 44, N 4 P 497
- 113 Gournier D, Vivien D, Thery J e a // Phys Stat Sol (a) 1978 Vol 45 P 599
- 114 Barklie R C, O'Donnell K, Henderson B // J Phys C Solid State Phys 1978 Vol 11 P 3881
- 115 Antoine J, Vivien D, Thery J e a // J Solid State Chem 1977 Vol 21, N 4 P 349
- 116 Harata M // Mat Res Bull 1971 Vol 6, N 6 P 461
- 117 May G J, Henderson C M B // J Mat Sci 1979 Vol 14, N 5 P 1229
- 118 Carduner K K, White D // J Chem Phys 1986 Vol 85, N 6 P 3165
- 119 Dernier P D, Remeika J P // J Solid State Chem 1976 Vol 17, N 3 P 245
- 120 Jorgensen J D, Potella F J, Roth W L // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 143

- 121 Pulko S, Kirk D L // J Phys D 1986 Vol 19, N 4 P 675
- 122 Bettman M, Terner L L // Inorg Chem 1971 Vol 10, N 7 P 1442
- 123 Sato H, Hwotsu Y // Mat Res Bull 1976 Vol 11, N 10 P 1307
- 124 Stevens R // J Mat. Sci 1974 Vol 9 P 801
- 125 Par Y, Le Cars Y, Comes R e a // Acta Cryst 1974 Vol A30, N 3 P 305
- 126 Le Cars Y, Gratias D, Portier R, Thery J // J Solid State Chem 1975 Vol 15, N 3 P 218
- 127 De Jonghe L C // J Mat. Sci 1975 Vol 10 P 2173
- 128 De Jonghe L C // J Mat. Sci 1976 Vol 11 P 206
- 129 De Jonghe L C // J Mat. Sci 1977 Vol 12 P 497
- 130 De Jonghe L C // J Amer Ceram Soc 1979 Vol 62, N 5/6 P 289
- 131 Bevan D J M, Hudson B, Moseley P T // Mat Res Bull 1974 Vol 9, N 8 P 1073
- 132 Gratias D, Boilot J, Le Cars Y, Thery J // Phys Stat. Sol (a) 1976 Vol 38, N 2 P 595
- 133 Bovin J-O, O'Keeffe M // J Solid State Chem 1980 Vol 33, N 1 P 37
- 134 Кочев В П, Таманос Н П // Изв Сиб отд АН СССР Сер хим 1986 № 8(3) С 42
- 135 Bovin J-O // Acta Cryst 1979 Vol 35A, N 4 P 572
- 136 Boilot J P, Collin G, Comes R e a // Superionic conductors / Eds G D Mahan, W L Roth New York, 1976 P 243
- 137 Collin G, Colomaban Ph, Boilot J P, Comes R // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 309
- 138 Boilot J P, Colomaban Ph, Collongues R e a // J Phys Chem Sol 1980 Vol 41 P 253
- 139 Collin G, Boilot J P, Colomaban Ph, Comes R // Studies in inorganic chemistry / Eds R Metselaar, H J M Heijligers, J Schoonman Amsterdam, 1983 Vol 3 P 279
- 140 Collin G, Boilot J P, Colomaban Ph, Comes R // Phys Rev B 1986 Vol 34, N 8(II) P 5838
- 141 Collongues R // Mat Res Bull 1978 Vol 13, N 12 P 1281
- 142 Alden M, Thomas J O, Davies P // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 694
- 143 Wang J C, Bates J B, Dudney N J, Engstrom H // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 35
- 144 Bates J B, Engstrom H, Wang J C e a // Ibid P 159
- 145 Hooper A // J Phys D Appl Phys 1977 Vol 10, N 11 P 1487
- 146 Almond D P, West A R // J Electroanal Chem 1985 Vol 193 P 49
- 147 Kaneda T, Bates J B, Wang J C, Engstrom H // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 371
- 148 Sutter P H, Craty L, Saltzberg M, Farrington G C // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 295
- 149 White D R, Chen S, Sunkararaman M, Sato H // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 608
- 150 Demott D S, Hancock P // Proc Brit Ceram Soc 1971 N 19 P 193
- 151 Grant R J, Ingram M D, West A R // J Electroanal Chem 1976 Vol 72, N 3 P 397
- 152 Whittingham M S, Huggins R A // J Chem Phys 1971 Vol 54, N 1 P 414
- 153 Miles L J, Jones J W // Proc Brit Ceram Soc 1971 N 19 P 179
- 154 Fielder W L, Kautz H E, Fordyce J S, Singer J // J Electrochem Soc 1975 Vol 122, N 4 P 528
- 155 Armstrong R D, Dickinson T, Willis P M // J Electroanal Chem 1976 Vol 67 P 121
- 156 Кеженис А П, Тельнова Г Б, Родионов А И и др // Литр физ сб 1983 Т 23, № 5 С 97
- 157 MacDonald J R, Cook G B // J Electroanal Chem 1984 Vol 168 P 335
- 158 Strom U, Taylor P C // J Appl Phys 1979 Vol 50, N 9 P 5761
- 159 Breiter M W, Duraksara H, Dorner G, Linhardt P // Mat. Sci Eng B 1989 Vol B3, N 1/2 P 125
- 160 Hayes W, Holden L, Tofield B C // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 5/6 P 373
- 161 Sudworth J L, Hames M D, Storey M A e a // Power Sources 4 / Ed D H Collins Newcastle Upon Tyne, 1973 P 1
- 162 Youngblood G E, Miller G R, Gordon R S // J Amer Ceram Soc 1978 Vol 61, N 1/2 P 86
- 163 Singh R N // J Amer Ceram Soc 1984 Vol 67, N 10 P 637
- 164 Boilot J P, Thery J J // Mat Res Bull 1976 Vol 11, N 4 P 407
- 165 Cole T, Weber N, Hunt T K // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 277
- 166 Farrington G C // J Electrochem Soc 1974 Vol 121, N 10 P 1314
- 167 Farrington G C // J Electrochem Soc 1976 Vol 123, N 8 P 1213
- 168 Whalen T J, Tennenhouse G J, Meyer C // J Amer Ceram Soc 1974 Vol 57 P 497
- 169 Virkar A V, Miller G R, Gordon R S // J Amer Ceram Soc 1978 Vol 61, N 5/6 P 250
- 170 Colomaban Ph, Radot J C // Mat. Res Bull 1978 Vol 13, N 2 P 135
- 171 Youngblood G E, Gordon R S // Ceramurgia Int. 1978 Vol 4, N 3 P 93
- 172 Archer W I, Armstrong R D, Sellick D P // Electrochim Acta 1981 Vol 26, N 1 P 169
- 173 Breiter M W, Dunn B // Electrochim Acta 1981 Vol 26, N 9 P 1247
- 174 Kennedy J H // Superionic conductors / Eds G D Mahan, W L Roth New York, 1976 P 335

- 175 Kennedy J H, Stuber S M // J Electrochem Soc 1981 Vol 128, N 11 P 2303
- 176 Yasui I, Hattori T // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt I P 401
- 177 Kennedy J H, Schuler A M, Cabaniss G E // J Solid State Chem 1982 Vol 42, N 2 P 170
- 178 Pitt M G, Fray D J // Electrochim Acta 1982 Vol 27, N 1 P 15
- 179 Hattori T, Kurokawa H, Mitsuishi A // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 215
- 180 Breiter M W, Dunn B // Ibid P 227
- 181 Wasincionek M, Garbarozzyk J, Jakubowski W // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 2 P 113
- 182 Myers C, Frech R // J Solid State Chem 1985 Vol 59, N 2 P 155
- 183 Yamashita K, Nicholson P S // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 4 P 343
- 184 Nagai M, Nicholson P S // Solid State Ionics 1985 Vol 15 N 4 P 311
- 185 Косых В П, Томилов Н П, Бергер А С, Ткачева З С // Изв АН СССР Неорг материалы 1985 Т 21, № 12 P 2042
- 186 Breiter M, Maly-Shreiber M, Dunn B // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 658
- 187 Harata M, Imai A, Ohta T, Sugaie S // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt I P 409
- 188 May G J // J Mat Sci 1978 Vol 13 P 261
- 189 Kennedy J H, Sammells A F // J Electrochem Soc 1972 Vol 119, N 12 P 1609
- 190 Укуе Е А, Букун Н Г, Леонова Л С // Электрохимия 1979 Т 15, № 4 С 547
- 191 Укуе Е А, Букун Н Г // Электрохимия 1992 Т 28, № 10 С 1417
- 192 Collongues R, Gourier D, Kahn A e a // J Phys Chem Solids 1984 Vol 45, N 10 P 981
- 193 De Jonghe L C // J Mat Sci 1979 Vol 14 P 33
- 194 Buechele A C, De Jonghe L C // Amer Ceram Soc Bull 1979 Vol 58, N 9 P 861
- 195 Hsieh M Y, De Jonghe L C // J Amer Ceram Soc 1978 Vol 61, N 5-6 P 185
- 196 Radziszowski R H, Kummer J T // J Electrochem Soc 1971 Vol 118, N 5 P 714
- 197 Itoh K, Kondo K-I, Sawaoka A, Saito S // J Appl Phys Japan 1975 Vol 14, N 8 P 1237
- 198 Dunbar B J, Sarian S // Solid State Commun 1977 Vol 21 P 729
- 199 Kim K K, Mundy J N, Chen W K // J Phys Chem Solids 1979 Vol 40 P 743
- 200 Chandrashekar G V, Kim K K // Solid State Commun 1981 Vol 37, N 4 P 299
- 201 Suemoto T, Ishigame M // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 1365
- 202 Murch G E, Thorn R J // Phil Mag 1977 Vol 36, N 3 P 517
- 203 Wolf D // J Phys Chem Solids 1979 Vol 40 P 757
- 204 Sato H, Kikuchi R // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 377
- 205 Sato H, Gschwend K // Phys Rev B 1980 Vol 22, N 10 P 4626
- 206 Wang J C // Phys Rev B 1983 Vol 27, N 10 P 6088
- 207 Kuwamoto H, Sato H // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 187
- 208 Ito Y, Hayashi H, Nayafuji N, Yoshizawa S // J Electrochim Acta 1985 Vol 30, N 5 P 701
- 209 Wang J C, Gaffari M, Choi S // J Chem Phys 1975 Vol 63 P 772
- 210 Ingram M D // J Amer Ceram Soc 1980 Vol 63, N 5-6 P 248
- 211 Walker J R, Catlow C R A // J Phys C 1982 Vol 15, N 30 P 6151
- 212 Collin G, Boilot J P, Comes R // Phys Rev B 1986 Vol 34, N 8(II) P 5850
- 213 Bocquet J P, Lucazeau G // Solid State Ionics 1987 Vol 24, N 3 P 235
- 214 Lucazeau G, Gavarrri J R, Dianoux A J // J Phys Chem Solids 1987 Vol 48, N 1 P 57
- 215 Story H S, Baile W C, Chung I, Roth W L // Superionic conductors / Eds G D Mahan, W L Roth New York, 1976 P 317
- 216 Walsbedt R E, Dupree R, Remeika J P // Bull Amer Phys Soc 1976 Vol 21 P 284
- 217 Walstedt R E, Dupree R, Remeika J P, Rodriguez A // Phys Rev B 1977 Vol 15, N 7 P 3442
- 218 Brinkmann D, Mali M, Roos J e a // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 285
- 219 Cardiner K R, Farrington G C, White D, Villa M // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 339
- 220 Раїzman В Л, Власенко Ю К, Габуда С П, Панич А М // Изв АН СССР Неорг материалы 1985 Т 21, № 12 P 2065
- 221 Ngai K L, Strom U // Phys Rev B 1983 Vol 27, N 10 P 6031
- 222 Allen S J, Remeika J P // Phys Rev Lett 1974 Vol 33, N 25 P 1478
- 223 Almond D P, West A R // Phys Rev Lett 1981 Vol 47, N 6 P 431
- 224 Almond D P, West A R // J Physique Coll C6 1981 Vol 42, N 12 P C6-187
- 225 Barker A S, Ditzemberger J A, Remeika J P // Phys Rev B 1976 Vol 14, N 2 P 386
- 226 Barker A S, Jr, Ditzemberger J A, Remeika J P // Phys Rev B 1976 Vol 14, N 10 P 4254
- 227 Burns G, Chandrashekar G V // Solid State Commun 1978 Vol 27, N 9 P 829
- 228 Hayes W, Holden L // J Phys C Solid State Phys 1980 Vol 13 P L321
- 229 Hayes W, Holden L // J Phys C 1982 Vol 15, N 30 P 6141

- 230 Colomban Ph, Barj M, Lucazeau G // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 193
- 231 Hao C H, Chase L L, Mahan G D // Phys Rev B 1976 Vol 13, N 10 P 4306
- 232 Chase L L, Hao C H, Mahan G D // Solid State Commun 1976 Vol 18, N 3 P 401
- 233 Klein P B, Schafer D E, Strom U // Phys Rev B 1978 Vol 18 P 4411
- 234 Strom U, Taylor P C, Bishop S G e a. // Phys Rev B 1976 Vol 13, N 8 P 3329
- 235 Strom U, von Schickfus M, Hunklinger S // Phys Rev Lett 1978 Vol 41, N 13 P 910
- 236 Kurtz S R, Stapleton H J // Phys Rev Lett. 1979 Vol 42, N 26 P 1773
- 237 Anthony P J, Anderson A C // Phys Rev B 1979 Vol 19, N 10 P 5310
- 238 Brunkmann D, Mali M, Roos J e a. // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 255
- 239 Highe A, Polak M, Vaughan R W // Ibid P 305
- 240 Kurtz S R, Stapleton H J // Phys Rev B 1980 Vol 22, N 5 P 2195
- 241 Strom U, von Schickfus M, Hunklinger S // Phys Rev B 1982 Vol 25, N 4 P 2405
- 242 Strom U, Ngai K L // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 283
- 243 Briant J L, Farrington G C // J Solid State Chem 1980 Vol 33, N 3 P 385
- 244 Engstrom H, Bates J B, Brundage W E, Wang J C // Solid State Ionics 1981 Vol 2, N 4 P 265
- 245 Ormrod S E, Kirk D L // J Phys D Appl Phys 1977 Vol 10, N 13 P 1769
- 246 Lilley E, Strutt J E // Phys Stat Sol (a) 1979 Vol 54 P 639
- 247 Wasucionek M, Garbarczyk J, Jakubowski W // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 2/3 P 283
- 248 Jakubowski W, Biela S // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 1 P 41
- 249 Ormrod S E, Kirk D L // J Phys D Appl Phys 1977 Vol 10, N 11 P 1497
- 250 Ormrod S E, Kirk D L // Phys Stat Sol (a) 1977 Vol 40a. P 265
- 251 Wolf D // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 341
- 252 Murch G E, Thorn R J // Phil Mag 1977 Vol 36, N 3 P 529
- 253 Wang J C // Phys Rev B 1982 Vol 26, N 10 P 5911
- 254 Wolf M L, Walker J B, Catlow C R A // Solid State Ionics 1984 Vol 13, N 1 P 33
- 255 Pechemk A, Whitmore D H, Ratner M A // J Solid State Chem 1985 Vol 58, N 1 P 103
- 256 Zendejas M A, Thomas J O // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 46
- 257 Smith W, Gillan M J // J Phys Cond Matter 1992 Vol 4, N 12 P 3215
- 258 Rohrer C L, Farrington G C // Chem Mater 1992 Vol 4, N 1 P 55
- 259 Radzilowski R H // J Amer Ceram Soc 1970 Vol 53, N 12 P 699
- 260 Anthony P S, Anderson A C // Phys Rev B 1976 Vol 14, N 12 P 5198
- 261 Parlier M, Sassolas G, Boulot J P, Colomban Ph // Solid State Ionics 1981 Vol 2, N 3 P 185
- 262 Mirkovich V V, Wheat T A // Thermal analysis / Ed B Miller Ontario, Chichester, 1982 Vol 1 P 519
- 263 Aurora T S, Day S M, Pederson D O // Solid State Ionics 1984 Vol 13, N 4 P 325
- 264 Hellstrom E E // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 3 P 139
- 265 Roth W L, De Vries R C // J Solid State Chem 1977 Vol 20 P 111
- 266 Позднякова Г Т, Смирнова И Б, Комарькова Н В // Изв АН СССР Неорг материалы 1985 Т 21, № 1 С 152
- 267 Tan S R, May G J // Sci Ceram 1977 Vol 9 P 103
- 268 McWhan D B, Shapiro S M, Remeika J P, Shirane G // J Phys C Solid State Phys 1975 Vol 8, N 22 P L487
- 269 Hattori T, Nakata H, Imanishi T, Mitsuishi A // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt I P 69
- 270 Trantina G G // J Amer Ceram Soc 1981 Vol 64, N 3 P C48
- 271 Arashi H, Naito H, Kaimai A // J Mat Sci 1993 Vol 28, N 21 P 5725
- 272 May G J // J Power Sources 1978 Vol 3, N 1 P 1
- 273 Lin Z-X // Recent advances in fast ionic conducting materials and devices / Eds B V R Chowdari, Q-G Liu, L-Q Chen Singapore, 1990 P 107
- 274 Lin Z-X, Wen Z-Y // Solid state ionics Materials and applications / Eds B V R Chowdari, S Chandra, S Singh, P C Srivastava Singapore, 1992 P 239
- 275 Petford A K, Briggs G A D, Hull R e a. // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 173
- 276 Smaga J A, Battles J E // J Mat Sci Lett 1985 Vol 4, N 5 P 553
- 277 Hutchock D C, De Jonghe L C // J Mat. Sci Lett 1985 Vol 4, N 6 P 753
- 278 Richman R H, Tenenhouse G J // J Amer Ceram Soc 1975 Vol 58, N 1/2 P 63
- 279 Armstrong R D, Burnham R A, Willis P M // J Electroanal Chem 1976 Vol 67 P 111
- 280 Worrel C A, Redfern B A W // J Mat Sci 1978 Vol 13, N 7 P 1515
- 281 De Jonghe L C, Feldman L // Mat Res Bull 1980 Vol 15 P 777
- 282 Brennan M P // J Electrochim Acta. 1980 Vol 25, N 5 P 621
- 283 Armstrong R D, Sellick D P, Tan S R // Solid State Ionics 1982 Vol 6 P 203
- 284 Gourrier D, Wicker A, Vivien D // Mat. Res Bull 1982 Vol 17 P 363
- 285 Nicholson P S // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 187

- 286 De Jonghe L C, Feldman L, Buechele A // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 267
- 287 De Jonghe L C // J Electrochem Soc 1982 Vol 129, N 4 P 752
- 288 De Jonghe L C // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 1 P 61
- 289 Boilot J B, Collin C, Comes R // J Appl Phys 1984 Vol 56, N 2 P 300
- 290 Barret J P, Gourier D, Vivien D // Solid State Ionics 1984 Vol 13, N 4 P 267
- 291 Staikov G, Yankulov F D, Budevski E // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 631
- 292 Achele C A, Freire F L, Jr // J Vac Sci and Technol 1992 Vol 10, N 6 P 3365
- 293 De Jonghe L C, Feldman L, Millet P // Mat Res Bull 1979 Vol 14, N 5 P 589
- 294 Hooper A // Trans J Brit Ceram Soc 1980 Vol 79, N 5 P 134
- 295 Tang T B, Chaudhri M M // J Mat Sci 1982 Vol 17, N 1 P 157
- 296 Nishimura M, Nishimura S, Yoshikawa M e a // Denki Kagaku 1990 Vol 58, N 5 P 448
- 297 Tennenhouse G J, Ku R C, Richman R H, Whalen T J // Bull Amer Ceram Soc 1975 Vol 54, N 5 P 523
- 298 Dubreuil A, Malenfant M, Pelton A D // J Electrochem Soc 1981 Vol 128, N 9 P 2006
- 299 Otsuka N, Sato H, Tseng T Y, West R W // J Solid State Chem 1984 Vol 53, N 3 P 290
- 300 Evans J R G, Stevens R, Tan S R // J Mat Sci 1984 Vol 19, N 12 P 4068
- 301 Evans J R G, Stevens R, Tan S R // J Mat. Sci 1984 Vol 19, N 11 P 3692
- 302 Will F G // J Electrochem Soc 1976 Vol 123, N 6 P 834
- 303 Farrington G C // Ibid P 833
- 304 Armstrong R D, Sellick D P // J Electrochim Acta. 1980 Vol 25, N 9 P 1199
- 305 Flor G, Marini A, Masarotti V, Villa M // Solid State Ionics 1981 Vol 2, N 3 P 195
- 306 Dunn B // J Amer Ceram Soc 1981 Vol 64, N 3 P 125
- 307 Mani B, McGhie A R, Farrington G C // Thermal analysis / Ed B Miller Ontario, Chichester, 1982 Vol 1 P 585
- 308 Garbarczyk J, Wasucionek M, Jakubowski W, Grodzinski A // Phys Stat Sol (a) 1982 Vol 70 P K163
- 309 Garbarczyk J, Wasucionek M, Jakubowski W, Grodzinski A // Phys Stat Sol (a) 1982 Vol 73 P K97
- 310 Heavens S N // J Mat Sci 1982 Vol 17, N 4 P 965
- 311 Mani B // J Solid State Chem 1985 Vol 60, N 2 P 230
- 312 Bates J B, Anderson R L // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 682
- 313 Nagai M, Kushida T, Nishino T // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 107
- 314 Gibson A // Power Sources 6 / Ed B Collins New Castle, Tyne, 1977 P 673
- 315 Knodler R, Baukal W // J Power Sources 1978 Vol 3 P 23
- 316 Virkar A V, Miller G R // Fast ion transport in solids / Eds P Vashushta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 87
- 317 Bugden W G, Barrow P, Duncan J H // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 275
- 318 Kvachkov R, Yanakiev A, Poulieff C N e a // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 2 P 151
- 319 Jaszczynski K, Dabkowska J // Solid State Ionics 1983 Vol 8, N 2 P 121
- 320 Singh R N, Lewis N // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 159
- 321 Otsuka N, Sato H // Ibid P 169
- 322 Nicholson P S // Can Metall Quartetiv 1984 Vol 23, N 1 P 65
- 323 Breiter M W, Choudhury N S, Hall E L // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 3 P 225
- 324 Singh R N // J Amer Ceram Soc 1984 Vol 67, N 10 P 696
- 325 Barret J P, Gourier D, Vivien D // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 3 P 127
- 326 Hitchcock D C, De Jonghe L C // J Electrochem Soc 1986 Vol 133, N 1 P 6
- 327 Hitchcock D C, De Jonghe L C // J Electrochem Soc 1986 Vol 133, N 2 P 355
- 328 Ansell R O, Gilmour A, Cole R J // J Electroanal Chem 1988 Vol 244, N 1/2 P 123
- 329 Staikov G, Yancheva B, Mindjov K, Yankulov P D // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 103
- 330 Butcherreit E, Schreider M, Schoonman J // Solid State Ionics 1994 Vol 69, N 1 P 1
- 331 Foster L M, Stumpf H C // J Amer Ceram Soc 1951 Vol 73 P 1590
- 332 Boilot J P, Thery J, Collongues R // Mat Res Bull 1973 Vol 8, N 10 P 1143
- 333 Foster L M, Scardefield J E // J Electrochem Soc 1976 Vol 123 P 141
- 334 Foster L M, Scardefield J E // J Electrochem Soc 1977 Vol 124, N 3 P 434
- 335 Foster L M, Campbell D R, Chandrashekar G V // J Electrochem Soc 1978 Vol 125, N 10 P 1689
- 336 Foster L M // Fast ion transport in solids / Eds P Vashushta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 249
- 337 Foster L M, Arbach G V // J Electrochem Soc 1978 Vol 124, N 2 P 164
- 338 Burns G, Chandrashekar G V, Dacol F H, Foster L M // Solid State Commun 1977 Vol 21, N 12 P 1057
- 339 Burns G, Chandrashekar G V, Dacol F H e a // Phys Rev B 1980 Vol 22, N 2 P 1073
- 340 Aka G, Dunn B, Foreman J, Farrington G C // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 83
- 341 Ragot F, Badot J C, Baffier N, Fourrier-Lamer A // Solid State Ionics 1990 Vol 106, N 1/2 P 143

Дополнительная литература

1. Park J.-H., Kim K.-H., Cho J.-M., Lim S.-K. Fabrication of β - and β' - Al_2O_3 tubes by pressureless powder packing forming and salt infiltration // *J. Mat. Sci.* 1998. Vol. 33, N 23. P. 5695.
2. Edström K., Faltens T.A., Dunn B. The structure of Na^+ - β' -aluminogallate, $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_{11-y}\text{O}_{17}$, $x = 0,67$; $y = 0,23, 0,30$ and $0,41$ // *Solid State Ionics.* 1998. Vol. 110, N 1/2. P. 137.
3. Wang Y., Cormack A.N. Distribution of alkaline earth ions in β' -alumina: a computer simulation study // *Solid State Ionics.* 1998. Vol. 111, N 3/4. P. 333.

4.2. Твердые электролиты NASICON — $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$

Высокая ионная проводимость в фазах переменного состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ была обнаружена Хонгом в 1976 г. при изучении системы $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ — $\text{Na}_4\text{Zr}_7(\text{SiO}_4)_3$ [1, 2]. ТЭЛ состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ с проводимостью $\sigma \sim 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 300°C получил название NASICON (Na Super Ionic CONductor) [3]. Проводимость материалов состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ при 300°C оказалась сравнимой с проводимостью Na - β -глинозема, что и обусловило значительный интерес к семейству NASICON.

Каркасная кристаллическая структура NASICON, составленная из тетраэдров $[\text{SiO}_4]/[\text{PO}_4]$, соединенных по вершинам с $[\text{ZrO}_6]$ -октаэдрами, похожа на структуру литий-фосфатных проводников $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (см. гл. IV, § 3, раздел 3.6). Основу структуры составляет трехмерная вязь — каркас смешанного типа из дискретных AO_6 -октаэдров и одиночных BO_4 -тетраэдров [4]. В объединении полиэдров разного сорта в единый структурный мотив участвуют все O-вершины, т.е. каждый октаэдр сцеплен с шестью тетраэдрами, а каждый тетраэдр — с четырьмя октаэдрами. Ионы натрия занимают 2 набора положений: ионы Na1 лежат в искаженных $[\text{NaO}_6]$ -октаэдрах, а Na2 — в пустотах каркаса, образованных 10 атомами кислорода. На рис. IV.4.2.1 показан кристаллический мотив NASICON (ромби-

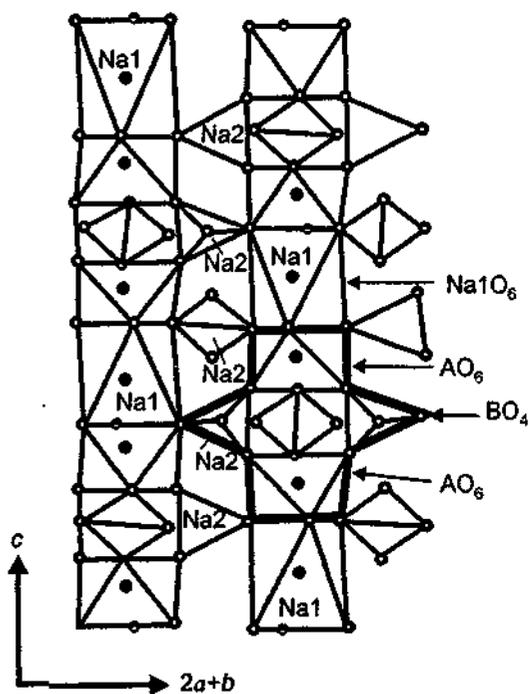
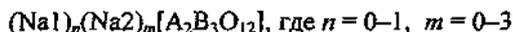


Рис. IV.4.2.1. Слой ромбоэдрической структуры NASICON, $\text{Na}_2\text{A}_2(\text{BO}_4)_3$ в гексагональном аспекте, параллельный (110).

Жирными линиями выделен "фонарик" из двух тетраэдров и трех октаэдров.

ческая симметрия, пр гр $R\bar{3}c$) с двумя типами междуузельных ионов натрия Приближенная химическая формула может быть записана в виде



Октаэдрические позиции в каркасе могут занимать катионы А с различным зарядом одновалентные (в том числе и натрий), двухвалентные (Mg, Fe, Co), трехвалентные (In, Sc, Y, Ti, PЗЭ), четырехвалентные (Zr, Hf, Ti, Sn) и даже пятиявалентные (V, Nb, Ta). Тетраэдрические места в решетке занимают, как правило, Si или P, однако известны материалы-гомологи с Ge или As

Ниже будут рассмотрены вопросы получения моно- и поликристаллов NASICON, детального строения кристаллической структуры, Na-ионной проводимости, влияния различных замещений на свойства кристаллов и, наконец, различные соединения, относящиеся к структурному типу NASICON

4.2.1. Получение. Для получения соединений типа NASICON использовался весь арсенал методов от твердофазного синтеза до выращивания монокристаллов.

Твердофазный синтез

Материалы типа NASICON отвечают твердым растворам между натрий-циркониевыми фосфатами и силикатами $NaZr_2(PO_4)_3$ — $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ Твердые растворы плавятся инконгруэнтно, и, кроме того, их трудно получить в виде однофазного продукта, без содержания других фаз (особенно оксида циркония), что приводит к появлению "природной" нестехиометрии

Во многих работах [1-3, 5-9] нестехиометрические твердые растворы NASICON были получены температурной обработкой механической смеси Na_2CO_3 , $NH_4H_2PO_4$, ZrO_2 и SiO_2 исходные компоненты нагревались до температуры 170°C для удаления газообразных NH_3 и H_2O , а затем при 900°C происходило разложение карбоната Как было показано [8], образование NASICON начинается при температурах синтеза выше 1000°C, и поскольку взаимодействие между частицами реагирующих фаз

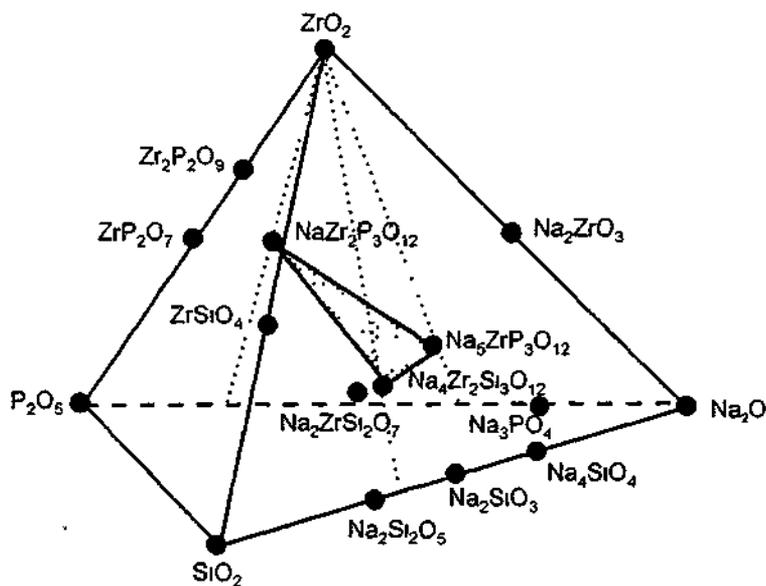


Рис IV 4 2 2 Фазовая диаграмма системы Na_2O — SiO_2 — ZrO_2 — P_2O_5 , показывающая область существования твердых растворов типа NASICON [14]

протекает по диффузионному механизму, увеличению содержания NASICON в реакционной смеси способствует многократное повторение отжига реакционной смеси с дополнительным перетирированием и прессованием. Тем не менее синтезированный продукт всегда содержал 5–10 мол.% ZrO_2 , поэтому исследователи пытались заменить исходную двуокись циркония на $ZrSiO_4$ [9, 10], органические соли циркония [11, 12], $ZrO(NO_3)_2$ [13]. Замена малоактивной моноклинной фазы ZrO_2 на нитрат-оксид циркония привела к смещению температуры начала химического взаимодействия до 40–180°C и образованию метастабильной тетрагональной фазы ZrO_2 , обладающей высокой реакционной способностью. Однако метастабильная тетрагональная фаза ZrO_2 при отжиге постепенно переходит в моноклинную и остается непрореагировавшей.

Отжиг при повышенных температурах ($T > 1000^\circ C$) также приводит к потере P_2O_5 и Na_2O , что изменяет исходный состав шихты и вызывает появление фаз типа ZrO_2 , $Na_2ZrSi_2O_7$ и $Na_5ZrP_3O_{12}$. Как показывает анализ фазовой диаграммы (рис. IV.4.2.2) [14], перитектическая реакция происходит с участием NASICON, расплава, $ZrSiO_4$ и (или) ZrO_2 (моноклинной модификации), поэтому желательно, чтобы во время синтеза температура не поднималась выше температуры солидуса.

Таким образом, при соблюдении всех требований твердофазного синтеза удается получить однофазный NASICON требуемого состава: в [13] реакционную смесь готовили из $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, Na_2CO_3 , $NH_4H_2PO_4$ и Na_2SiO_3 . Плотность керамических образцов составляла 90–95% [15] и доходила до 99% [13].

Кларифидом [16, 17] для получения NASICON был использован гидротермальный метод синтеза. Исходные компоненты $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ и Na_4SiO_4 подвергались гидротермальной обработке при 300°C. Полученный состав $Na_4Zr_2Si_{2,25}P_{1,8}O_{15} \cdot xH_2O$ при отжиге при 1100°C переходит в моноклинную фазу состава $Na_{3,3}Zr_{1,65}Si_{1,9}P_{1,7}O_{11,5}$. Для приготовления порошка $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ (конечный член твердых растворов типа NASICON с $x = 3$) применяли [18] гидротермальную кристаллизацию из смеси $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ в растворе с избытком $NaOH$. Синтез при температуре 250°C приводил к появлению через 5–7 дней мелкокристаллического порошка с размером кристаллитов около 100 мкм.

Методы “влажной” химии

Для получения гомогенных (на молекулярном уровне) и с высокой реакционной способностью прекурсоров для синтеза NASICON применяли различные растворные методы с использованием неорганических и металлоорганических реагентов, в частности золь-гель методики (см. гл. II, §2). Они приводят к образованию гелей: например, в процессе соосаждения гидроксидов из растворов алкоколятов [19–22] или во время синтеза прекурсоров из солей лимонной кислоты [9, 23, 24]. Боил и Саланьи [25] для создания силикатного золя смешивали растворы $Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$ и $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$. Необходимые количества $NH_4H_2PO_4$ и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в минимальном объеме кипящей воды и при сливании трех растворов получали твердый гель. Затем гель высушивался, и в результате обжига при 1000°C кристаллизовался $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$.

Перткус с соавторами [21] в качестве исходных материалов брали алкоколяты металлов. Органический раствор А содержал смесь *n*-циркониевого пропоксида или *n*-титанового буюксида и тетраэтоксилана. Раствор А добавлялся в раствор В, содержащий (Na, K)-гидроксил (или Li-хлорид, или Ag-нитрат) и $NH_4H_2PO_4$. Раствор В нагревался до 80°C, чтобы выпарить излишек воды. Гидролиз металлических алкоксидов приводил к образованию смеси соответствующих гидроксида и оксида. Гомогенный порошок имел большую площадь поверхности (100 м²/г) и, как следствие, обладал высокой реакционной способностью при нагреве выше 300°C.

Процедура синтеза, предложенная Энгелом с сотр. [19], состояла из нескольких стадий. Сначала в (1–3М) раствор H_3PO_4 добавляли $Si(OEt)_4$. Затем приливали органический раствор $Zr(OPr)_4$. В результате происходила сополимеризация между Zr-алкоксидом и S-P-полимерами. Физические свойства гелей в значительной степени определялись концентрацией растворов и параметрами процессов гидролиза и сушки.

На рис. IV.4.2.3 показана схема синтеза порошка NASICON золь-гель методом из прекурсоров лимонной кислоты [24]. В качестве исходных материалов были выбраны $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, P_2O_5 и $SiCl_4$. На первом этапе P_2O_5 и $SiCl_4$ растворяли в дистиллированной воде с образованием растворов фосфорной кислоты (H_3PO_4) и коллоидного SiO_2 раствора. Затем растворы натриевой и циркониевой солей лимонной кислоты смешивались с полученными водными растворами в

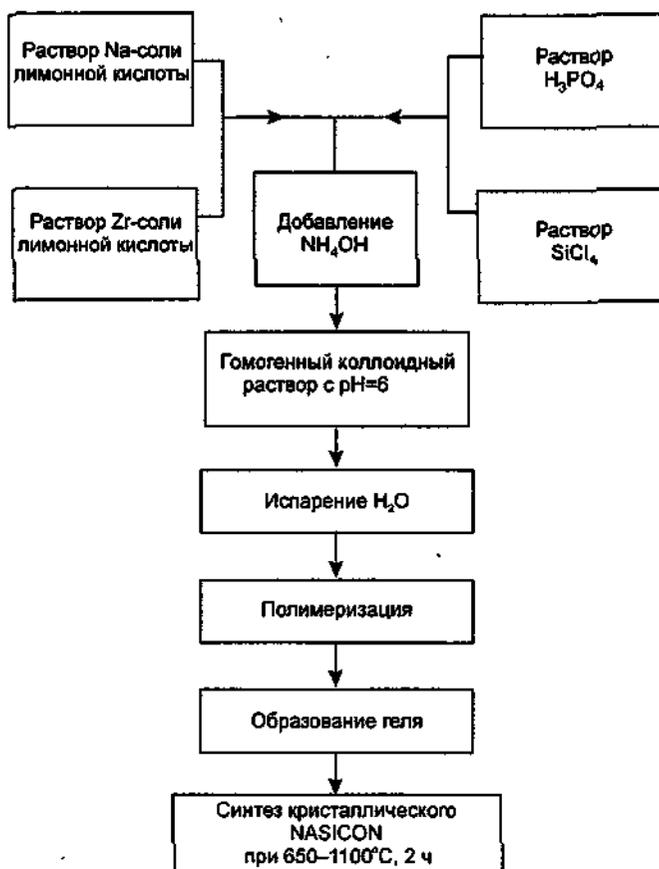


Рис. IV.4.2.3. Схема получения мелкодисперсного порошка NASICON золь-гель методом (по данным [24]).

соотношениях, соответствующих элементному составу $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. Для того чтобы величина рН раствора оставалась равной 6, необходимо постоянное добавление аммония. В процессе дальнейшего нагрева происходят удаление воды и полимеризация осадка с образованием аморфного геля.

Из прекурсоров NASICON может быть синтезирован в процессе дальнейшей температурной обработки: кристаллизация протекает при $T \sim 900\text{--}1100^\circ\text{C}$ в зависимости от метода получения прекурсоров.

Для создания мелкодисперсного порошка $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (конечный член ряда твердых растворов) с гранулами сферической формы, с гомогенным химическим составом был разработан [26] метод разбрызгивания суспензии с последующим отжигом продукта. Для получения суспензии смешивали водные растворы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и NaNO_3 . Суспензия распылялась с помощью ультразвукового преобразователя в вертикальной печи с температурой $300\text{--}800^\circ\text{C}$. Отжиг аморфного порошка при 800°C в течение 1 ч приводил к кристаллизации чистого $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$.

Метод, во многом аналогичный вышеописанному, был применен для синтеза $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [27, 28]. С помощью ультразвукового генератора происходило "распыление" алкогольного раствора, содержащего алкоксиды. На рис. IV.4.2.4 показаны сравнительные схемы процессов синтеза материалов NASICON с помощью различных методов "растворной" химии.

Из конечного мелкодисперсного (с размером зерен около 1 мкм) порошка однофазного продукта (без следов ZrO_2) удается получить керамику, плотность которой достигает 97% от теоретического значения [19, 21].

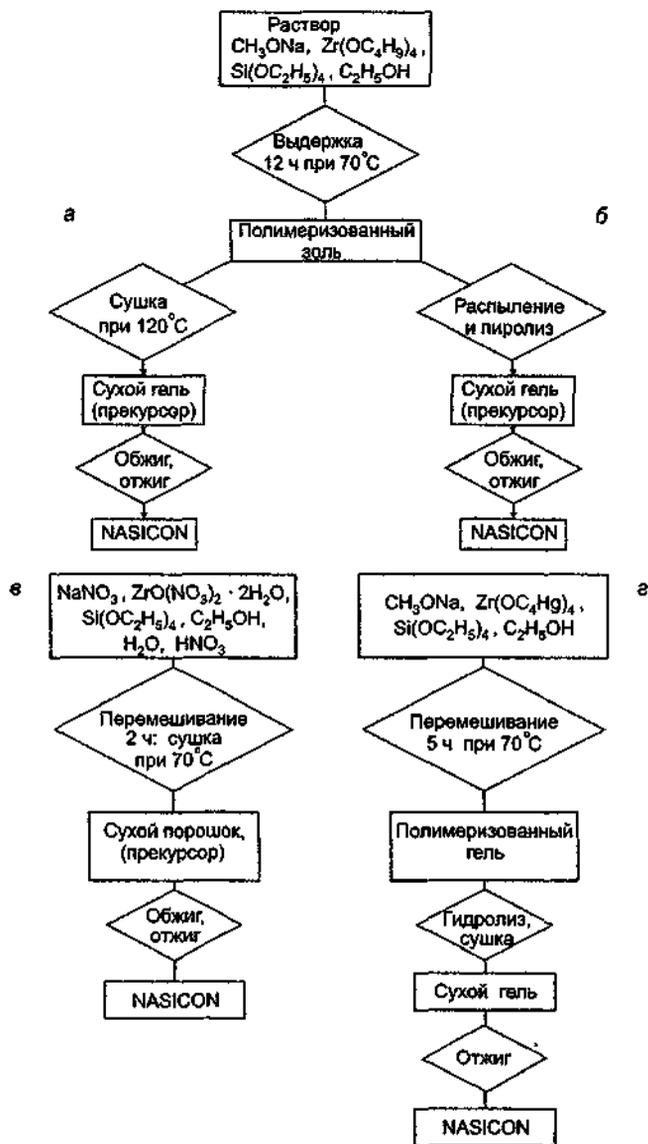


Рис. IV.4.2.4. Методы синтеза NASICON.

а — пиролиз алкоксидов; б — пиролиз распыленного раствора; в — осаждение из водного раствора; г — золь-гель процедура.

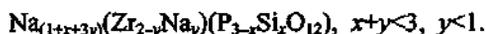
Синтез в режиме контролируемого горения

В [29, 30] было предложено синтезировать материалы NASICON редко встречающимся методом — быстрым сжиганием исходных продуктов. В качестве горючего материала был использован [29] карбогидразид, $N_2H_3CON_2H_3$, с помощью которого поджигался водный раствор $NaNO_3$, $ZrO(NO_3)_2$, SiO_2 (аморфный), $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4ClO_4 . Порошок NASICON с размерами агломератов около 7 мкм

являлся продуктом процесса горения, который продолжался менее 5 мин. После термической обработки при 1100–1200°C керамика имела плотность 90–95% от теоретического значения.

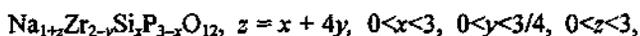
Выращивание монокристаллов

Монокристаллы различного состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($2 < x < 2,4$) были получены [31–33] длительным отжигом во время твердофазного синтеза: выдержка при 1245°C в течение 4 месяцев приводила к росту кристаллов размером 100–300 мкм. Попытки вырастить монокристаллы раствор-расплавным методом с использованием фосфата натрия в качестве флюса [33, 34] привели к получению кристаллов следующего состава:



Важно отметить, что часть позиций ионов циркония оказалась занятой неподвижными ионами натрия.

В работах [35, 36] монокристаллы небольших размеров ($0,19 \times 0,17 \times 0,12 \text{ мм}^3$) были выращены раствор-расплавным методом из шихты NaPO_3 , SiO_2 , ZrO_2 и Na_2CO_3 с применением NaF и V_2O_5 в качестве флюса. Уточненный анализ показал, что химическая формула NASICON может быть записана в виде



где учтена возможность неполного заселения позиций Zr. Кристаллы состава $\text{Na}_{3,1}\text{Zr}_{1,78}\text{Si}_{1,24}\text{P}_{1,76}\text{O}_{12}$ были использованы для структурных исследований.

Более успешными оказались попытки получения монокристаллов конечных членов ряда NASICON. С помощью метода гидротермального синтеза удалось вырастить кристаллы $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{12}$ [37, 38] до 1 мм и кристаллы $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ меньшего размера [4]. Крупные кристаллы (до нескольких миллиметров) $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ были выращены Ивановым-Шницем и Быковым [39] из раствора в расплаве. В качестве исходных реагентов были выбраны Na_2CO_3 , ZrO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; NaF и V_2O_5 использовались как растворитель. Зарождение кристаллов из флюса (объем 100–150 см³) осуществляли на вращающийся платиновый стержень. В системе $\text{Na}_2\text{O}—\text{ZrO}_2—\text{P}_2\text{O}_5—\text{NaF}—\text{V}_2\text{O}_5$ в зависимости от температуры и концентрации компонент могут кристаллизовываться фазы ZrO_2 , $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Оксид циркония образуется в виде тонких тетрагональных игл в области, обогащенной ZrO_2 , а гексагональные пластинки $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ растут в области, обедненной ZrO_2 . Кристаллы $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ получают из флюса состава $0,07\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,07\text{ZrO}_2 \cdot 0,32\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,47\text{NaF} \cdot 0,07\text{V}_2\text{O}_5$ в температурном диапазоне от 750 до 950°C, при медленном охлаждении системы со скоростью 0,5–2 град./ч. Несмотря на ромбоэдрическую симметрию, кристаллы вырастали в виде отдельных почти изометрических параллелепипедов (кубиков с размерами до $5 \times 5 \times 5 \text{ мм}^3$), ограненных плоскостями $\{11\bar{2}4\}$.

Заканчивая описание методов приготовления NASICON, следует отметить, что структура и свойства полученных материалов в существенной степени зависят от условий синтеза материалов, главным образом от температурного режима.

4.2.2. Кристаллическая структура. Как уже отмечалось выше, кристаллическая структура NASICON может быть описана в рамках смешанного каркаса. Для наглядности два тетраэдра и три октаэдра объединяются в полиэдрическую группировку, называемую “фонариком”. На рис. IV.4.2.1 такой фонарик выделен жирными линиями. Позиции $\text{Na1}(6c)$ находятся в октаэдрах, образованных плоскостями двух противоположно расположенных AO_6 -октаэдров. Между соседними фонариками находятся позиции $\text{Na2}(18e)$, которые располагаются на осях 2-го порядка. В ближайшем окружении Na2 располагается восемь атомов кислорода.

Твердые растворы $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ при комнатной температуре имеют ромбоэдрическую структуру для всех x , за исключением интервала $1,8 < x < 2,2$. В указанном интервале ромбоэдрическая симметрия нестехиометрических фаз наблюдается лишь при высоких температурах (выше 300°C). При охлаждении кристаллов наблюдается искажение кристаллического каркаса (происходящее в результате фазового перехода), что приводит к понижению симметрии образца от ромбоэдрической $R\bar{3}c$ к моноклинной $C2/c$ [40]. Во многих случаях расщепление пиков слишком мало, чтобы его можно было зафиксировать при проведении обычного рентгеновского дифракционного эксперимента. Однако использование источника синхротронного излучения позволяет определить [41] даже слабые искажения, наблюдаемые до и после фазового перехода. Например, в результате перехода происходит расщепление позиций Na2 в ромбоэдрической структуре на две в моноклинной.

Ромбоэдрическая структура NASICON впервые была детально изучена для конечных членов твердых растворов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$) [1] и $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($x = 3$) [4]. В $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ атомы натрия занимают только октаэдрические позиции Na1 [42, 43], а в $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — полностью заселяют Na1 и Na2 [11, 44, 45]. При повышении температуры происходит заметное уменьшение заселенности позиций Na2.

Определение кристаллической структуры нестехиометрических фаз NASICON оказалось непростой задачей как из-за отсутствия качественных монокристаллов, так и вследствие существенной нестехиометрии, поскольку ионы натрия могут занимать Zr-позиции.

Колер и Шульц изучили [36, 46] структуру монокристалла $\text{Na}_{3,3}\text{Zr}_{1,8}\text{Si}_{1,4}\text{P}_{1,6}\text{O}_{12}$, т.е. кристалла, в котором $0,2\text{Zr}^{4+}$ были замещены на $0,8\text{Na}^+$. Оказалось, что часть ионов Na^+ стала занимать места в октаэдрах жесткой решетки. При комнатной температуре кристаллы имеют сложный характер двойникования, что также отмечалось и для кристаллов состава $\text{Na}_{3,09}\text{Zr}_{2,01}\text{Si}_{2,09}\text{P}_{0,91}\text{O}_{12}$ [32].

Уточнение структуры NASICON методом Ритвелда было сделано на порошках для рентгеновского и нейтронного [47–52] экспериментов. Так, согласно [47] химическая формула изученного материала может быть записана в виде $\text{Na}_{2,88}(\text{Na}_{0,32}\text{Zr}_{1,58})\text{Si}_{1,84}\text{P}_{1,16}\text{O}_{11,54}$, где учтено условие замещения ионами Na ионов Zr. Кроме того, заселенность позиций Na1 составила около 20%, а позиций Na2 — 80%.

4.2.3. Заселенность междоузельных позиций. Для процессов ионного переноса важное значение приобретает определение заселенности позиций подрешетки потенциально мобильных ионов. Для материалов NASICON общая концентрация натрия связана с возможностью осуществления различных замещений: $\text{Si}^{4+} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{P}^{5+}$, $4\text{Na}^+ \rightarrow \text{Zr}^{4+}$. Распределение Na по разным кристаллографическим позициям для различных составов NASICON дано в табл. 1 [4, 42, 50–52].

Отметим, что Бойл с соавторами [32, 53, 54] указывали на существование дополнительной mid-Na-позиции в канале проводимости между позициями Na1 и Na2, учет которой приводит, естественно, к уменьшению заселенностей позиций Na1 и Na2. Позиция mid-Na была введена “искусственно” из соображений о возникновении сильных Na-Na корреляций, поэтому наличие ее рядом исследователей подвергалось сомнению [55]. Однако Калинин и Голубев показали [56] физическую реальность этой позиции, несмотря на укороченность части расстояний mid-Na-O.

Из табл. 1 видно, что в твердых растворах $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ при комнатной температуре позиции Na2 пусты для $x = 0$ и постепенно заполняются по мере увеличения x . В то же время возрастает электростатическое отталкивание (см. расчеты в [57]) между катионами Na^+ в позициях Na1, что также приводит к дополнительному увеличению концентрации натрия в позициях Na2.

Таблица 1. Кристаллографические параметры ТЭЛ семейства NASICON

Число ионов Na ⁺	T, K	Пр.гр.	Заселенность позиций, %			B1, Å	B2, Å	Литература
			Na1	Na2	Na3			
NaZr₂P₃O₁₂ (монокристалл)								
1	295	R $\bar{3}c$	100	0				[1]
Na_{1,32}Zr₂P_{2,45}O₁₂ (монокристалл)								
1,3	295	R $\bar{3}c$	100	0		1,85	1,75	[42]
1,3	993	R $\bar{3}c$	100	10		2,10	1,85	[42]
Na₂Zr₂SiP₂O₁₂ (поликристалл)								
2	295	R $\bar{3}c$	58	23				[50]
2	573	R $\bar{3}c$	49	23				[50]
Na_{3,33}Zr_{1,77}Si_{1,4}P_{1,6}O₁₂ (монокристалл)								
3,3	641	R $\bar{3}c$	70	83		2,30	2,00	[46]
Na_{2,6}Zr₂Si_{1,6}P_{1,4}O₁₂								
2,6	593	R $\bar{3}c$	100	53		2,30		[51]
Na_{2,88}(Na_{0,32}Zr_{1,68})Si_{1,84}P_{1,16}O₁₂								
3,2	295	C2/c	26,5	100	80,4			[47]
Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (поликристалл)								
3	593	C2/c	100	66		2,35		[33]
3	295	C2/c	44	100	32			[32]
3	573	R $\bar{3}c$	40	56				[32]
Na_{3,05}Zr₂Si_{2,05}P_{0,95}O₁₂ (монокристалл)								
3,05	443	R $\bar{3}c$	36	67				[31]
3,05	623	R $\bar{3}c$	40	68				[31]
Na_{3,25}Zr₂Si_{2,2}P_{0,75}O₁₂ (монокристалл)								
3,25	443	R $\bar{3}c$	36	75				[31]
3,25	623	R $\bar{3}c$	37	75				[31]
Na_{3,25}Zr₂Si_{2,35}P_{0,65}O₁₂ (монокристалл)								
3,35	300	R $\bar{3}c$	49	77				[31]
Na_{3,09}Zr_{2,01}Si_{2,09}P_{0,91}O₁₂ (монокристалл)								
3,1	295	C2/c	22	100	56			[32]
3,1	623	R $\bar{3}c$	40	68				[32]
Na_{4,8}Zr_{1,8}Si₃O₁₂ (монокристалл)								
4	295	R $\bar{3}c$	96	100		1,72	1,75	[35]
4	1013	R $\bar{3}c$	97	100		1,95	1,90	[35]
Na_{3,17}Zr_{1,93}Si_{1,9}P_{1,1}O₁₂ (поликристалл)								
3	416	C2/c	16	80	49			[48, 49]
3	446	C2/c	19	83	61			
3	475	C2/c	33	84	49			
3	573	C2/c	38	78	41			
3	664	C2/c	56	77	61			

4.2.4. Ионный транспорт. Ионная проводимость материалов семейства NASICON была изучена только для керамических образцов, так как получение больших монокристаллов оказалось до сих пор невыполнимой задачей. На рис. IV.4.2.5 показаны температурные зависимости проводимости $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, а на рис. IV.4.2.6 представлены композиционные зависимости проводимости и энергии активации ромбоэдрических фаз твердых растворов $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ [58–71]. Обращает на себя внимание достаточно большой разброс данных

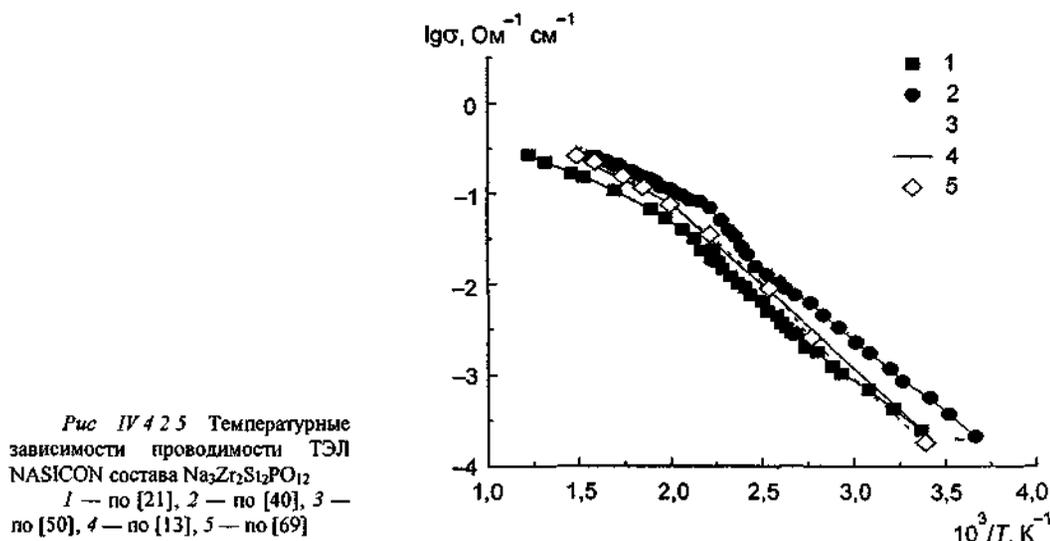
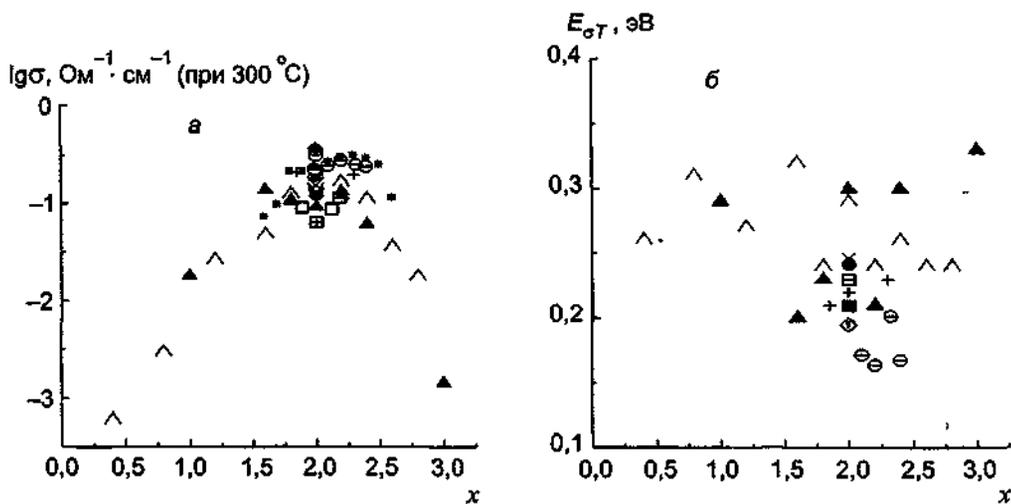


Рис IV 4 2 5 Температурные зависимости проводимости ТЭЛ NASICON состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
1 — по [21], 2 — по [40], 3 — по [50], 4 — по [13], 5 — по [69]



- 1 □ 2 ● 3 ○ 4 ^ 5
- ▲ 6 ▼ 7 ▼ 8 ▣ 9 ◆ 10
- ▷ 11 + 12 × 13 ⊕ 14 ◇ 15
- △ 16 ⊙ 17 * 18 ⊞ 19

Рис IV 4 2 6 Композиционные зависимости проводимости (а) и энергии активации проводимости (б) ТЭЛ семейства NASICON

По данным 1 — [26], 2 — [17], 3 — [12], 4 — [5], 5 — [2], 6 — [40], 7 — [41], 8 — [46], 9 — [44, 45], 10 — [48], 11 — [49], 12 — [49], 13 — [50], 14 — [8], 15 — [32], 16 — [29], 17 — [43], 18 — [39], 19 — [16]

σ и $E_{от}$ для $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, например величина проводимости (при 300°C) варьируется от $0,064$ до $0,36 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Такое расхождение результатов, полученных разными авторами, обусловлено несколькими причинами.

Во-первых, возможным различием истинного состава образцов вследствие использования различных методик синтеза, что приводит к неконтролируемой нестехиометрии материалов. Кроме того, необходимо учитывать появление в образцах посторонней фазы, главным образом оксида циркония. С одной стороны отмечалось [63], что присутствие ZrO_2 не оказывает заметного влияния на σ , с другой — уменьшает σ [62, 68]. Существенное влияние на величину проводимости может оказывать наличие стеклообразной фазы, которую трудно зафиксировать структурными методами.

Во-вторых, сложностью получения плотной и однородной керамики для измерения проводимости.

В-третьих, использованием различных экспериментальных методик эксперимента. Например, Гордон с соавторами [9] получили разные значения проводимости образцов при использовании 2- и 4-зондового методов. Напротив, данные Хулера [61] указывают на хорошее совпадение величин σ при измерениях на постоянном токе с использованием обратимых натриевых электродов и на переменном токе. Однако применение натриевых электродов не означает отсутствие поляризационного сопротивления на межфазной границе электрод — электролит, поэтому использование импедансных методик является предпочтительным.

Наблюдающиеся на кривых $\sigma(T)$ (см. рис. IV.4.2.5) изломы связаны с фазовым переходом из моноклинной в ромбоздрическую фазу.

Для измерений электропроводности чисто фосфатного NASICON, т.е. $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NЗР), Ивановым-Щицем с соавторами были использованы [39, 71] монокристаллические образцы, ориентированные вдоль разных кристаллографических направлений. Результаты измерений объемной проводимости кристаллов при различных температурах приведены на рис. IV.4.2.7, где для сравнения указаны литературные данные для монокристаллов NЗР [41] и керамики [72]. Основная особенность полученных температурных зависимостей $\sigma(T)$ заключается в существовании точки излома в области $T \approx 200^\circ\text{C}$, что фиксируется при измере-

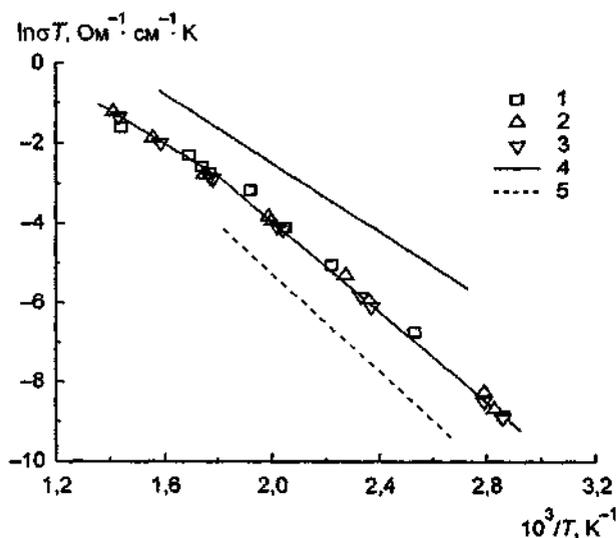


Рис. IV.4.2.7. Проводимость $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

1-3 — монокристалл [71]: 1 — $\sigma \parallel [102]$, 2 — $\sigma \parallel [012]$, 3 — $\sigma \parallel [112]$; 4 — монокристалл [41]; 5 — керамика [72].

нии по всем направлениям: энергии активации проводимости составляют 0,29 и 0,52 эВ в высоко- и низкотемпературной областях соответственно. Отметим, что при измерениях электропроводности монокристаллов в [41] никаких аномалий σ не обнаружено. Такое различие может быть связано с отклонением состава кристаллов от строго стехиометрического: согласно [41] состав исследуемого соединения $\text{Na}_{1,3}\text{Zr}_{1,832}(\text{PO}_4)_3$.

Для объяснения наблюдаемых эффектов необходимо рассмотреть структурные особенности NZP. Ионы натрия могут находиться между ZrO_6 -октаэдрами, занимая позиции Na1 в искаженных кислородных октаэдрах либо позиции Na2 в неправильных кислородных полостях (см. рис. IV.4.2.1). Согласно [1] при комнатной температуре все ионы Na^+ полностью заселяют только позиции Na1, в то время как все позиции Na2 остаются вакантными. Прецизионные структурные исследования указывают [42], что в кристаллах NZP при низких температурах может происходить расщепление кислородных позиций (статическое разупорядочение), которое исчезает в высокотемпературной области ($T \approx 700^\circ\text{C}$). Этот факт подтверждается и нелинейными температурными изменениями постоянных решетки: по данным [42] разрыв наблюдается в диапазоне $280\text{--}480^\circ\text{C}$, однако в [71] указано на аномальное поведение параметров элементарной ячейки в районе 200°C , как показано на рис. IV.4.2.8.

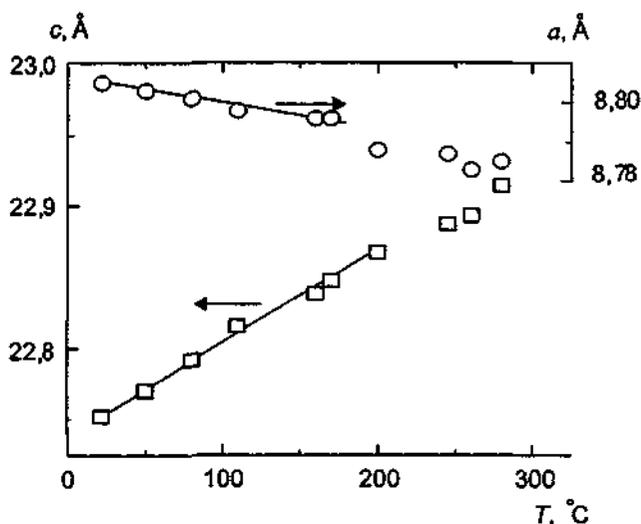


Рис. IV.4.2.8. Температурные зависимости постоянных решетки монокристаллов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [71].

В [42] было также показано, что при высоких температурах ионы Na^+ начинают частично занимать позиции Na2, поэтому каналы проводимости связывают позиции Na1, Na2 и образуют трехмерную сеть. В этом случае лимитирующим фактором переноса ионов Na^+ будет переход $\text{Na1} \rightarrow \text{Na2}$, который включается в “каналы проводимости” по всем кристаллографическим направлениям. Поэтому аномальный характер ионного транспорта может проявляться по всем направлениям, что и наблюдается в эксперименте.

Транспортные возможности различных составов системы NASICON зависят от геометрических особенностей структуры, от взаимодействий подвижных ионов Na^+ между собой и с жесткой решеткой.

В соединении $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ все позиции Na1 полностью заняты ионами натрия, а позиции Na2 пусты. В соответствии с общим уравнением, описывающим проводимость (см. гл. III, §1),

$$\sigma = zNc(1-c)q^2a_1^2/kT,$$

где z — число ближайших позиций для перескока ионов; N — заселенность позиций; c — концентрация подвижных ионов с зарядом q ; a_1 — длина перескока. Поскольку позиции Na1 и Na2 энергетически неэквивалентны, то множитель $c(1-c) \rightarrow 0$, и поэтому σ очень мала. При замещении Si \rightarrow P из условия сохранения электронейтральности необходимо в структуру ввести дополнительные ионы Na $^+$, которые занимают позиции Na2. Эти позиции наряду с позициями Na1 образуют “каналы проводимости”. Поэтому до тех пор, пока все позиции Na1 заняты, перенос ионов натрия может осуществляться лишь кооперативным образом. Известно, что наименьшее сопротивление наблюдается в тех твердых растворах, в которых длина ромбоздрической оси c и величина объема элементарной ячейки имеют максимум (см. рис. IV.4.2.6 и IV.4.2.9). Этот факт свидетельствует, что при возрастании x вслед-

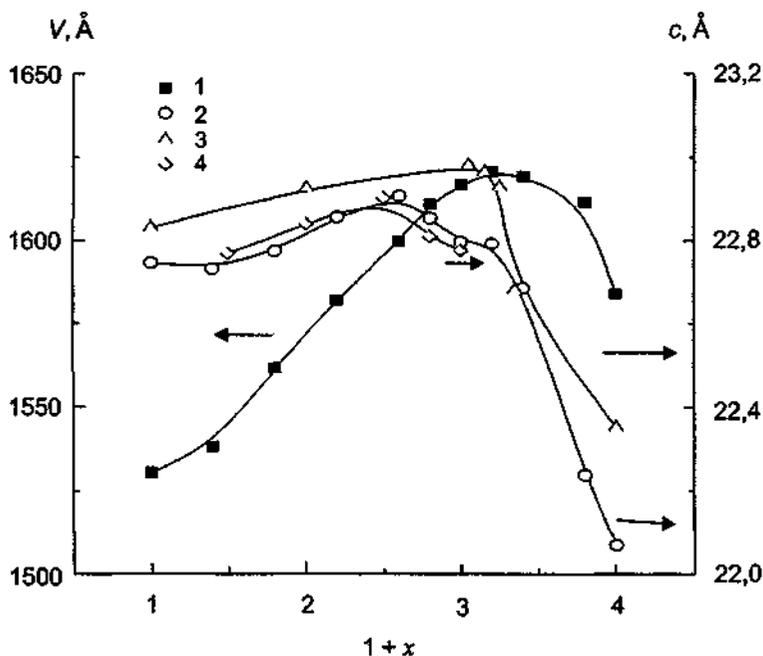


Рис. IV.4.2.9. Концентрационные зависимости параметра c и объема V элементарной ячейки твердых растворов $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_4\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$.

1 — V , по данным [1], 2 — c , по данным [1] при $T = 25^\circ\text{C}$; 3 — c , по данным [53] при $T = 170^\circ\text{C}$; 4 — c , по данным [49] при $T = 25^\circ\text{C}$.

ствие электростатического отталкивания между Na $^+$ —Na $^+$ понижается энергия позиции Na1. При $x > 2$ существуют вакансии в позициях Na1 и Na2. Кроме того, существование максимального объема элементарной ячейки указывает на то, что в результате взаимного отталкивания между соседними ионами натрия в позициях Na1 и Na2 может происходить смещение Na $^+$ (переход в mid-Na-позицию).

Детальные структурные исследования монокристаллов одного из конечных членов NASICON, $\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$, позволили Гран-Ку с соавторами [11, 44, 45] описать “пути проводимости”, по которым осуществляется перенос ионов натрия. В элементарной ячейке можно выделить 4 возможных канала, по которым могут двигаться катионы Na $^+$. Один из них, соединяющий позиции Na1 и Na2, имеет достаточно “широкое” окно проводимости (1,86 Å),

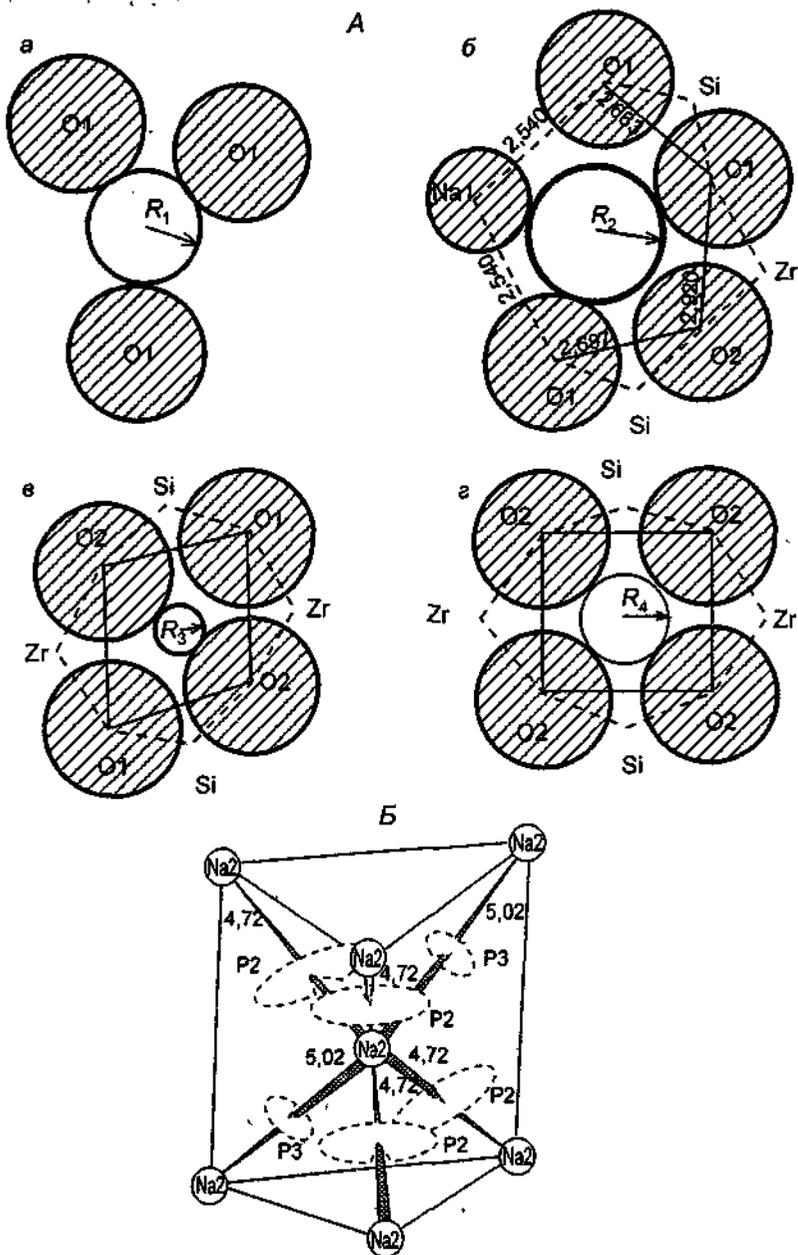


Рис. IV.4.2.10. Конфигурация "окон проводимости" для различных каналов проводимости между позициями (А) и возможные пути обмена ионов между Na2-позициями (Б) в $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [11].

А: а — Na1-Na2, б — Na2-Na2 (путь P2 на Б), в — Na2-Na2 (путь P3 на Б), г — Na2-вакансия; Б: — цифры — расстояния между позициями, А.

как следует из рис. IV.4.2.10,А. На рис. IV.4.2.10,Б показано окружение иона Na2 с 6 ближайшими соседними позициями Na2. Как видно из рис. IV.4.2.10, есть два канала, горловины которых имеют диаметр, сравнимый с диаметром иона Na^+ ($d=2,04 \text{ \AA}$), по которым и происходит транспорт Na^+ .

Из геометрического рассмотрения особенностей кристаллической структуры твердых растворов $\text{Na}_{1+x+y}\text{Zr}_{2-y}\text{Si}_3\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ Колер и Шульц [46] сделали вывод, что диффузия ионов Na осуществляется по чередующимся позициям Na2 — Na1 — Na2 и в каналах проводимости можно выделить наиболее узкие места — горловины (“bottleneck”) (или “окна проводимости”) в виде треугольников, образованных ионами кислорода, как это показано на рис. IV.4.2.11. Эффективные значения размеров горловин показаны в табл. 2, в которой приведены также величины потенциальных барьеров ΔG_b , найденные из анализа рентгенодифрак-

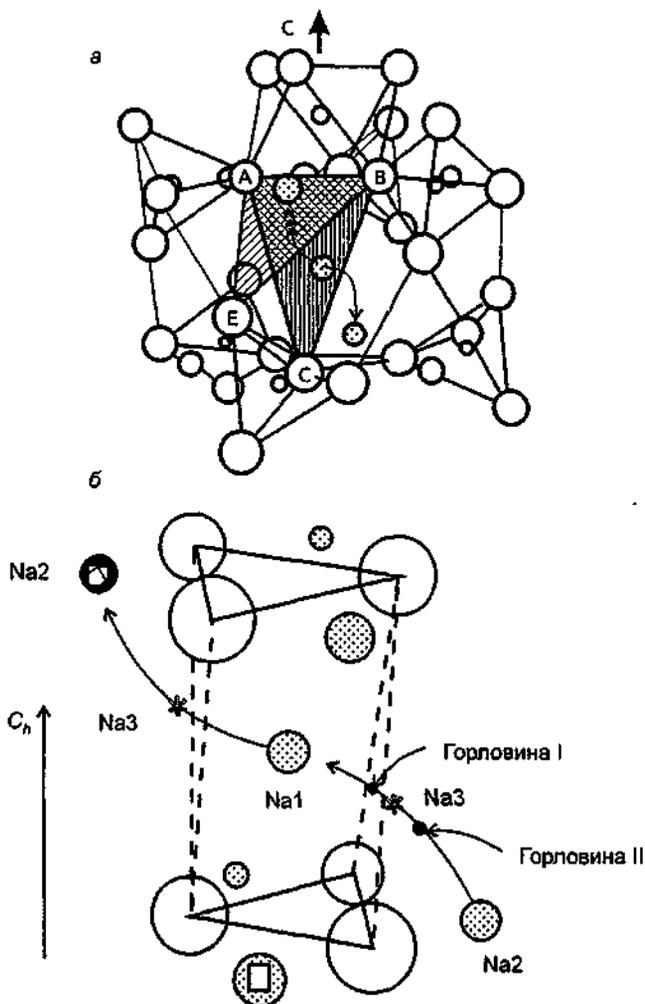


Рис. IV.4.2.11. Возможный канал переноса иона натрия по позициям —Na1—Na2—Na1— в NASICON [46] (а) и схематическое представление канала проводимости —Na2—Na1—Na2— [43] (б).

ционных данных. Видно, что величина ΔG_d уменьшается при увеличении диаметра "окон проводимости". Наименьшие значения ΔG_d наблюдаются в соединениях, в которых размер "окон проводимости" равен приблизительно диаметру иона Na^+ .

Таблица 2. Размер горловины и высоты потенциальных барьеров (ΔG_d) в $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (см. рис. IV.4.2.9) (по [46])

Тип горловины	T, К	Размер горловины, Å		
		x = 3	x = 1,4	x = 0
A — B — C	298	1,72	—	1,85
	641	—	2,30	—
	993	—	—	2,10
	1013	1,95	—	—
A — B — E	298	1,75	—	1,75
	641	—	2,00	—
	993	—	—	1,85
	1013	1,90	—	—
ΔG_d , эВ		≥0,54	0,19	0,37

Из табл. 1 и 2 видно, что размер узких мест коррелирует с низкой заселенностью позиций Na1, что означает высокую степень динамического разупорядочения (или высокую подвижность ионов Na^+), вызванную сильным отталкиванием ионов кислорода соседних "фонариков" структурной постройки. В результате анизотропного расширения NaIO_6 -октаэдров "окна проводимости" увеличиваются, т.е. уменьшаются потенциальные барьеры ΔG_d и возрастает подвижность Na^+ . Таким образом, прослеживается взаимное соответствие между заселенностью позиций и величинами потенциальных барьеров, а также связь с аномальным поведением параметра с элементарной ячейки (см. рис. IV.4.2.9).

Переход катиона натрия из позиции Na1 в позицию Na2 связан с электростатическим кулоновским взаимодействием. Наиболее проводящие составы типа NASICON имеют ромбоэдрическую симметрию ($R\bar{3}c$), но при снижении температуры взаимодействие Na^+ с решеткой приводит ко все более явно проявляющемуся упорядочению, которое логически завершается фазовым переходом, т.е. понижением симметрии и расщеплением позиции Na2 на две отдельные позиции (см. табл. 1).

4.2.5. Фазовый переход. Как было впервые отмечено Хонгом [1], в твердых растворах $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ с $0 < x < 1,8$ в ромбоэдрической структуре (при комнатной температуре) существуют моноклинные искажения, а составы с $1,8 \leq x \leq 2,2$ имеют моноклинную симметрию с пространственной группой $C2/c$. При $x > 2,2$ структура вновь становится ромбоэдрической. Однако моноклинные твердые растворы при повышении температуры испытывают фазовые переходы, сопровождающиеся изменением как симметрии ($C2/c \rightarrow R\bar{3}c$), так и ряда физико-химических свойств.

По данным РФА трансформация симметрии происходит в интервале 130–170°C [13, 25, 32, 36, 64, 73]. Калориметрические исследования $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ [40, 64] свидетельствуют о существовании фазового перехода при 170°C (энтальпия перехода $\Delta H = 2,07$ кДж/моль [40]), однако в более поздних исследованиях Букун с соавторами [74] были обнаружены два фазовых перехода при $T_1 = 160^\circ\text{C}$ и $T_2 = 234^\circ\text{C}$. Фазовый переход при T_2 плохо воспроизводится от образца к образцу и характеризуется слабым тепловыделением (около 122 Дж/моль). Дилатометрические исследования [64, 74] также показывают существование двух аномалий при 164 и 231°C.

Перегиб на температурных кривых проводимости, сопровождаемый изменением энергии активации, наблюдается, как правило, при более высоких температурах в интервале 200–300°C (см. рис. IV.4.2.5). В этой же области температур было обнаружено и аномальное поведение температурных зависимостей характеристических параметров ЯМР-спектров [75, 76]. Таким образом, можно сделать вывод о существовании в NASICON “размытого” фазового перехода [77].

В моноклинной фазе ионы натрия могут быть распределены по четырем типам позиций: позиция Na1(4d) расположена на пересечении трех каналов проводимости и заселена лишь на 20% [32]. Позиция Na2 расщеплена на две: Na2' — полностью заселенную, и Na3, заселенную примерно на половину. Примерно на полпути между позициями Na1 и Na2 находится промежуточная mid-Na-позиция, заселенная приблизительно на 1/3.

В ромбоэдрической фазе остаются три типа позиций и существенно меняется их заселенность (табл. 3). Однако при температуре структурного фазового перехода понижение потенциального барьера не наблюдается (энергия активации σ не изменяется), и переход в суперионное состояние происходит при более высокой температуре (правда, в ряде работ [40, 56] отмечается появление промежуточной области между моноклинной и ромбоэдрическими фазами с увеличенным значением энергии активации). Можно предположить, что, с одной стороны, фазовый переход в стехиометрическом NASICON осуществляется через двухфазную область; с другой — образование суперионной фазы, возможно, происходит в две стадии — сначала идет перераспределение ионов натрия в подрешетке Na, а затем перестраивается жесткий каркас, что приводит к “подвижке” кислородных атомов и, следовательно, к изменению размеров “окон проводимости”, влияющих на потенциальный рельеф в каналах проводимости.

Таблица 3. Заселенность позиций ионов натрия в $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ [32, 54]

Позиция	Заселенность			
	Моноклинная фаза, 25°C		Ромбоэдрическая фаза, 350°C	
	max	экспер.	max	экспер.
Na1	1	0,22	1	0,40
Na2' → Na2	1	1,00	3	2,05
Na3 → Na2	2	1,12		
Na-mid	2	0,78	6	0,64

Многие свойства твердых растворов NASICON определяются методами приготовления образцов, поскольку образцы часто находятся в метастабильном состоянии. Особенно это касается закаленных образцов [31, 33] и материалов, приготовленных с использованием низкотемпературных методов синтеза [6, 21, 31]. В результате в образцах может наблюдаться структурно разупорядоченная, а иногда даже стеклообразная жесткая подрешетка. Вместе с тем особенности синтетических методов могут приводить к дополнительному упорядочению Si/P-тетраэдров [78, 79]. Все эффекты должны сказываться как на протекании фазовых переходов, так и на поведении электропроводности изучаемых материалов.

Как было показано в серии работ Бойла и Коломбана с соавторами [6, 21, 31, 33, 54, 80], с увеличением разупорядочения в пространственном расположении тетраэдров фазовый переход становится менее выраженным и совсем исчезает в случае синтеза аморфного материала NASIGLASS [31, 81–83]. Проводимость образцов снижается при увеличении структурного разупорядочения жесткого остова. Иными словами, структурное статическое разупорядочение жесткого остова приводит к снижению проводимости.

порядочение уменьшает динамическое разупорядочение, т.е. "подвижность" Na^+ -подрешетки. С ростом разупорядочения каркаса также наблюдается выравнивание заселенности позиций уже при низких температурах.

4.2.6. Динамика ионной подрешетки. Для определения динамического поведения натриевой мобильной подсистемы были проанализированы ЯМР-спектры твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ [76, 84, 85]. Применение специальной прецизионной методики [84, 85] позволило установить, что для состава с $x = 0$ ЯМР-спектры имеют два хорошо разрешенных пика. Это свидетельствует, что ионы Na^+ находятся в двух кристаллографически различных позициях, а не в одной, как это следовало из рентгеноструктурных экспериментов. При нагреве спектры практически не меняются, что указывает на очень низкую скорость обмена между позициями. Для твердого раствора с $x = 2$, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, два пика, существующие при низких температурах (ниже 300 К), при нагреве образца сливаются в один, т.е. ионы начинают двигаться очень быстро. Энергия активации ионного обмена между позициями составляет около 0,14 эВ, что примерно вдвое меньше энергии активации проводимости. Такая разница может быть связана с коррелированным ионным переносом: локальный перенос между двумя энергетически различными позициями не зависит от заселенности позиций, в то время как макроскопический перенос требует наличия вакантных позиций. Так как образование новой вакансии происходит с затратой энергии, то эффективная активационная энергия для трансляционного движения индивидуального иона будет выше, чем для локального ("обменного") движения.

Частотные зависимости проводимости керамики $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ в микроволновом диапазоне были изучены в [86, 87]. Комплексная проводимость σ^* описывается уравнением

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_b + A(i\omega)^n + i\omega\epsilon_0\epsilon,$$

где σ_b — объемная (частотно-независимая) ионная проводимость; ϵ — диэлектрическая постоянная; A и n — параметры.

Ряд моделей, учитывающих сложные коррелированные перескоки ионов между позициями, дает выражение указанного типа для $\sigma^*(\omega)$, где n зависит от температуры (табл. 4). По мере возрастания температуры (выше 200°C) механизм проводимости становится все более похож на простые перескоки между позициями.

Таблица 4. Характеристики частотной зависимости проводимости $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (по [86])

$\sigma = \sigma_b + A(i\omega)^n$	
$T, ^\circ\text{C}$	n
40	0,85
100	0,64
150	0,42
200	0,30
300	0,24
440	0,15

Методом МК было проведено [88] моделирование ионной проводимости NASICON и показано, что ионный транспорт носит квазидвумерный характер. Максимальная проводимость достигается при доле занятости состояний 0,7–0,8, что согласуется с экспериментальными данными.

4.2.7. Стабильность и химическая устойчивость NASICON. При использовании ТЭЛ в различных электрохимических устройствах, особенно в батареях и аккумуляторах,

необходимо иметь информацию о стабильности материала в рабочем интервале температур, в различных средах и в контакте с электродными материалами

Для оценки термодинамической и химической стабильности, дефектообразования, явлений статического и динамического разупорядочения необходимо знание термодинамических характеристик. Значения стандартной энтропии и энтальпии образования были получены из измерений ЭДС электрохимических ячеек с NASICON в диапазоне 700–1100 К [14, 89]. Детальные исследования теплоемкости в области температур от 1,5 до 800 К были осуществлены для целой серии твердых растворов с $x = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0$ [14]. Рассчитанные величины энтропий материалов хорошо согласуются с данными, полученными из электрохимических измерений. На основе полученных термодинамических данных было показано, что твердые растворы NASICON термодинамически стабильны, однако расчеты энтальпий реакций NASICON с натрием свидетельствовали, что в контакте с натрием наблюдается деградация материала.

Уже в первых экспериментальных работах Гудинаф показал [2], что $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ может длительное время находиться в контакте с расплавленным натрием без видимого изменения характеристик. Затем фон Альпен с соавторами [66, 90] подтвердили выводы Гудинафа, однако более поздние исследования [9, 22, 91] отмечали достаточно заметное разложение NASICON при длительной выдержке материала в контакте с расплавленным натрием. В результате химической реакции происходит изменение параметров кристаллической решетки ТЭЛ, материал испытывает растрескивание, что приводит к протеканию расплавленного натрия [92].

Наибольшее время пребывания в контакте с расплавленным натрием отмечается для чистого силиката ($\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) [93], однако проводимость этого соединения не очень велика. Таким образом, твердые растворы типа NASICON могут найти применение в тех устройствах, где нет необходимости использовать электродные материалы с высокой активностью по натрию, например сплавы натрия [94] или интеркаляционные электродные материалы при конструировании химических сенсоров, ионселективных электродов и т.п.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Hong H-J // *Mat Res Bull* 1976 Vol 11, N 2 P 173
- 2 Goodenough J B, Hong H Y-P, Kafalas J A // *Ibid* P 203
- 3 Hong H Y-P, Kafalas J A, Bayard M L // *Mat. Res Bull* 1978 Vol 3 P 757
- 4 Сизова Р Г, Воронков А А, Шумяцкая Н Г и др // Докл АН СССР 1972 Т 205, № 1 С 90
- 5 Miller G R, McEntire B J, Hadnagy I D e a. // *Fast ion transport in solids* / Eds P Vashishta, J H Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 83
- 6 Perthuis H, Colomban Ph // *Mat Res Bull* 1984 Vol 19 P 621
- 7 Quon D H H, Wheat T A, Nesbitt W // *Mat. Res Bull* 1980 Vol 15, N 11 P 1533
- 8 Nicholas V A, Heyns A M, Kingon A I, Clark J B // *J Mat. Sci* 1986 Vol 21, N 6 P 1967
- 9 Gordon R S, Miller G R, McEntire B J e a. // *Solid State Ionics* 1981 Vol 3/4 P 243
- 10 Lloyd I K, Gupta T K, Hall B O // *Solid State Ionics* 1983 Vol 11, N 1 P 39
- 11 Tran Qui D, Capponi J J, Joubert J C, Shannon R D // *J Solid State Chem* 1981 Vol 39, N 2 P 219
- 12 McEntire B J, Barlett R A, Miller G R, Gordon R S // *J Ceram Soc* 1983 Vol 66, N 10 P 738
- 13 Букун Н Г, Домашнев И А, Московина Е И, Укис Е А // Изв АН СССР Неорг материалы 1988 Т 24, № 3 С 443
- 14 Warhus U, Maier J, Rabenau A // *J Solid State Chem* 1988 Vol. 72, N 1 P 113
- 15 Warhus U // *High conductivity solid ionic conductors* / Ed T Takahashi Singapore, 1989 P 242
- 16 Clearfield A, Jerus P, Cotman R N // *Solid State Ionics* 1981 Vol 5 P 301
- 17 Clearfield A, Subramanian M A, Wang W, Jerus P // *Solid State Ionics* 1983 Vol 9/10 P 895
- 18 Yong Y, Wengm P // *J Mat Sci Lett* 1991 Vol 10, N 17 P 1009
- 19 Engell J, Martensen S, Moller L // *Solid State Ionics* 1983 Vol 9/10, pt II P 877
- 20 Yoldas B E, Lloyd I K // *Mat Res Bull* 1983 Vol 18, N 10 P 1171

- 21 Bouquim O, Perihus H, Colombari Ph // J Mat Sci Lett 1985 Vol 4, N 8 P 956
- 22 Yde-Andersen S, Lundsgaard J S, Moller L, Engell J // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 1 P 73
- 23 Zuxing L, Huynh Y // Ceramic powders / Ed P Vincenzini Amsterdam, 1983 P 583
- 24 Choy J-H, Han Y-S, Kim Y-H, Sun K-S // J Appl Phys Japan 1993 Vol 32, N 3A P 1154
- 25 Boilot J B, Salame J P, Desplanches G, Le Potier D // Mat Res Bull 1979 Vol 14, N 11 P 1469
- 26 Hong C S, Ravindranathan P, Agrawal D K, Roy R // J Mat Sci Lett 1994 Vol 13, N 14 P 1015
- 27 Saito Y, Nakamura O, Yamamoto Y // J Mat Sci 1994 Vol 29, N 18 P 4713
- 28 Saito Y, Yamamoto Y, Nakamura O // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt I P 180
- 29 Dhas N A, Patil K C // J Mat Chem 1994 Vol 4, N 3 P 491
- 30 Dhas N A, Patil K C // J Mat Chem 1995 Vol 5, N 9 P 1463
- 31 Colombari Ph // Solid State Ionics 1986 Vol 21, N 2 P 97
- 32 Boilot J P, Collin G, Colombari Ph // Mat Res Bull 1987 Vol 22, N 5 P 669
- 33 Boilot J P, Colombari Ph, Collin G // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt II P 403
- 34 Boilot J B, Collin G, Comes R // J Solid State Chem 1983 Vol 50, N 1 P 91
- 35 Kohler H, Schulz H, Melnikov O // Mat Res Bull 1983 Vol 18, N 5 P 589
- 36 Kohler H, Schulz H, Melnikov O // Mat Res Bull 1983 Vol 18, N 9 P 1143
- 37 Алюмовская К.В., Чулкинцев В.Г. // Изв. АН СССР Неорг. материалы 1970 Т. 6, № 8 С. 1437
- 38 Denet F, Bary M // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 891
- 39 Ivanov-Schütz A K, Bykov A B // Solid State Ionics 1997 Vol 100, N 2 P 153
- 40 Von Alpen U, Bell M F, Wichelhaus W J // Mat Res Bull 1979 Vol 14 P 1317
- 41 Kreuer K D, Kohler H, Warhus U, Schulz H // Mat Res Bull 1986 Vol 21, N 2 P 149
- 42 Kohler H, Schulz H // Mat Res Bull 1986 Vol 21, N 1 P 23
- 43 Lucaceanu G, Bary M, Soubeyrou J L e a // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 959
- 44 Tranqui D, Capponi J J, Joubert J C e a // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 419
- 45 Tran Qui D, Capponi J J, Gourand M e a // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt I P 219
- 46 Kohler H, Schulz H // Mat Res Bull 1985 Vol 20, N 12 P 1461
- 47 Rudolf P R, Subramanian M A, Clearfield A, Jorgensen J D // Mat Res Bull 1985 Vol 20, N 6 P 643
- 48 Rudolf P R, Clearfield A, Jorgensen J D // J Solid State Chem 1988 Vol 72, N 1 P 100
- 49 Clearfield A, Subramanian M A, Rudolf P R, Momi A // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 13
- 50 Baur W H, Dygas J R, Whitmore D H, Faber J // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 935
- 51 Didisheim J J, Prince E, Wuensch B J // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt III P 944
- 52 Rudolf P R, Clearfield A, Jorgensen J D // Solid State Ionics 1986 Vol 21, N 3 P 213
- 53 Boilot J P, Collin G, Colombari Ph // J Solid State Chem 1988 Vol 73, N 1 P 160
- 54 Collin G, Comes K // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt II P 427
- 55 Kreuer K-D, Kohler H, Maier J // High conductivity solid ionic conductors / Ed T Takahashi Singapore, 1989 P 241
- 56 Калинин В.Е., Голубев А.М. // Кристаллография 1992 Т. 37, № 1 С. 151
- 57 Hall B O // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 317
- 58 Bayard M L, Barna G G // J Electroanal Chem 1978 Vol 1, N 2 P 201
- 59 Von Alpen U, Bell M F, Bräutigam R, Laig-Horstebroek H // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 443
- 60 Kafalas J A, Cava R J // Ibid P 419
- 61 Hooper A // J Electroanal Chem 1980 Vol 109, N 1-3 P 161
- 62 Bogusz W // Phys Stat Sol (a) 1981 Vol 66, N 2 P 1409
- 63 Bogusz W, Krok F, Jakubowski W // Ibid P K113
- 64 Takahashi T, Kuwabara K, Shibata M // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 3/4 P 163
- 65 Takahashi T, Kuwabara K, Shibata M // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt I P 237
- 66 Von Alpen U, Bell M F, Hofer H H // Ibid P 215
- 67 Auburn J J, Johnson D W, Jr // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 315
- 68 Nicholas V A, Johnson P J, Kungon A I // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 4 P 351
- 69 Букум Н.Г., Московина Е.И., Укше Е.А. // Электрохимия 1986 Т. 22, № 10 С. 1319
- 70 Balu S R, GnanaSekaran T G, Periaswami G, Mathews C K // Trans SAEST 1987 Vol 22, N 1/2 P 77
- 71 Иванюк-Шуц А.К., Быков А.Б., Верин И.А. // Кристаллография 1996 Т. 41, № 6 С. 1060
- 72 Zahr M, Olaszcaaga R, Hagenmuller P // Mat Lett. 1984 Vol 2 P 234
- 73 Boilot J P, Collin G, Comes R // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 307
- 74 Букум Н.Г., Гуров А.Ф., Синицын В.В. // Электрохимия 1990 Т. 26, № 11 С. 1513
- 75 Hayes C E, Ailion D C // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 297
- 76 Ann D T, Segel S L // Solid State Ionics 1983 Vol 8, N 2 P 155

- 77 Полов Б Н, Юркевич В Э Физика размытых фазовых переходов Ростов-на-Дону, 1983
 78 Baudry A, Boyer P // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 799
 79 Davies P K, Garzon F, Feist T, Katzan C M // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 1120
 80 Barj M, Perthuis H, Colomban Ph // Solid State Ionics 1983 Vol 11, N 2 P 157
 81 Barj M, Perthuis H, Colomban Ph // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 845
 82 Boilot J-P, Colomban Ph // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 974
 83 Colomban Ph // J Mol Structure 1986. Vol 143. P 191
 84 Ohka H, Nakamura N // Z Naturforsch 1992 Bd 47a S 319
 85 Nakamura N // Z Naturforsch 1994 Bd 49a S 337
 86 Dyges J R, Brodwin M E // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 981
 87 Colomban Ph, Mouchon E, Belhadj-Tahar N, Badot J C // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56, pt II P 813
 88 Sam C J, Gon S Y, Eun-Tac K // Synth Metals 1995 Vol 71, N 1/3 P 1859
 89 Maier J, Warhus U, Gmelin E // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 969
 90 Von Alpen U, Bell M F, Hofer H H // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 3 P 345
 91 Tsai C L, Hong H Y-P // Mat. Res Bull 1983 Vol 18, N 11 P 1399
 92 Schmid H, De Jonghe L C, Cameron C // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N 1 P 57
 93 Kreuer K D, Warhus U // Mat. Res Bull 1986 Vol 21 P 357
 94 Yao P C, Fray D J // J Appl Electrochem 1985 Vol 15, N 3 P 379

Дополнительная литература

- 1 Losilla E R, Aranda M A G, Brague S e a. Understanding Na mobility in NASICON materials a Rietveld, ^{23}Na аr: ^{31}P MAS NMR, and impedance study // Chem Mater 1998 Vol 10, N 2 P 665
- 2 Bohnke O, Ronchetti S, Mazza D Conductivity measurements on nasicon and nasicon-modified materials // Solid State Ionics 1999 Vol 122 P 127

4.3. Твердые растворы на основе $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON

4.3.1. Системы $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3:M$ ($M = \text{Al, Ga, Cr, Fe, In, Yb, Y, Nb, Mg, Ca, Ge, Sn}$). В системе $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{NaY}_2(\text{PO}_4)_3$ синтезированы фазы переменного состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), структура которых (за исключением состава с $x = 2$) была определена как ромбоэдрическая (пр. гр. $R\bar{3}c$) (тип NASICON) [1–3].

В системе $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ твердые растворы существуют при всех значениях $0 \leq x \leq 1$, но их структура меняется от ромбоэдрической ($0 \leq x \leq 1,95$) до моноклиной ($x > 1,95$) [4–6]. Нестехиометрические фазы $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ существуют при $x \leq 1,85$ [5–7] (при $x > 1,85$ наблюдаются моноклинные искажения, см. раздел 4.4), а фазы $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_3$ — при $x \leq 1,85$ [4–6]. Таким образом, замещения Zr^{4+} на ионы M^{2+} большего радиуса уменьшают область существования ромбоэдрических твердых растворов. На рис. IV 4 3.1 показано изменение параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}M_x(\text{PO}_4)_3$ в системе $M = \text{Cr}$ увеличение уменьшает параметр a , и обратная зависимость наблюдается для нестехиометрических фаз $M = \text{In, Yb, Y}$. Напомним, что параметр a напрямую связан с “гопшиной” колонок из MCO_4 -октаэдров (в которых происходит замещение), поэтому естественно ожидать разный характер кривой $a(x)$ в зависимости от размера замещающего катиона ($r_{\text{Cr}}(0,62\text{Å}) < r_{\text{Zr}}(0,72\text{Å}) < r_{\text{In}}(0,80\text{Å}) < r_{\text{Yb}}(0,87\text{Å}) < r_{\text{Y}}(0,90\text{Å})$).

По мере возрастания радиуса катиона M^{2+} зависимость параметра $c(x)$ усложняется: для Cr и In величина c монотонно падает с ростом x , а для Yb и Y наблюдается максимум на кривой $c(x)$ (рис. IV.4.3.1). Концентрационные зависимости проводимости и энергии активации приведены на рис. IV.4.3.2 и IV.4.3.3; видно коррелированное изменение σ и E_{act} : максимум проводимости соответствует минимуму энергии активации.

В системах с $M = \text{Yb, Y}$ проводимость и энергия активации также синбатно изменяются с величиной параметра c . Максимальная проводимость отвечает максимальному значению

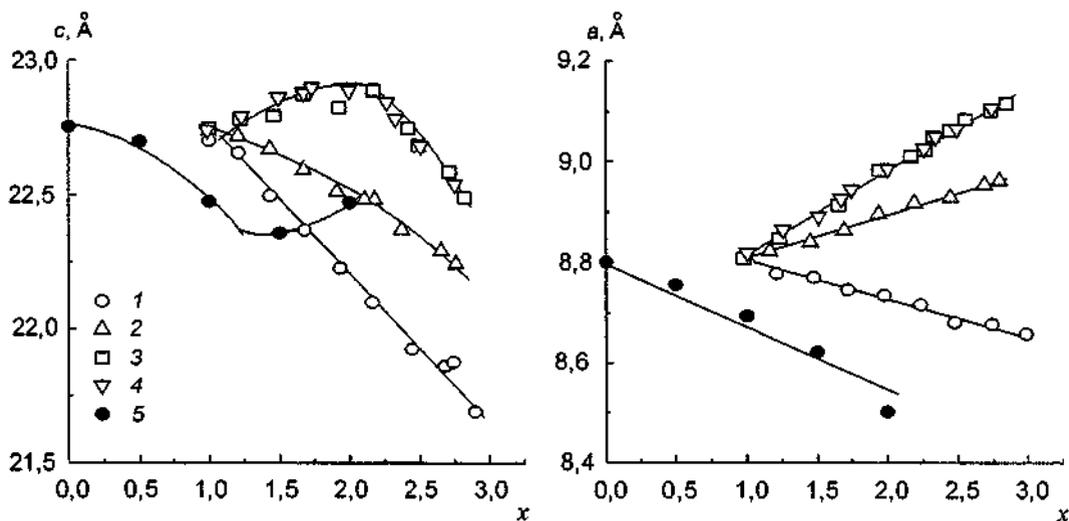


Рис IV 4 3 1 Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов со структурой NASICON

1 — $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ 1 — M = Cr, 2 — M = In, 3 — M = Yb [6], 4 — $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$ [1], 5 — $\text{NaZr}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3$ [17]

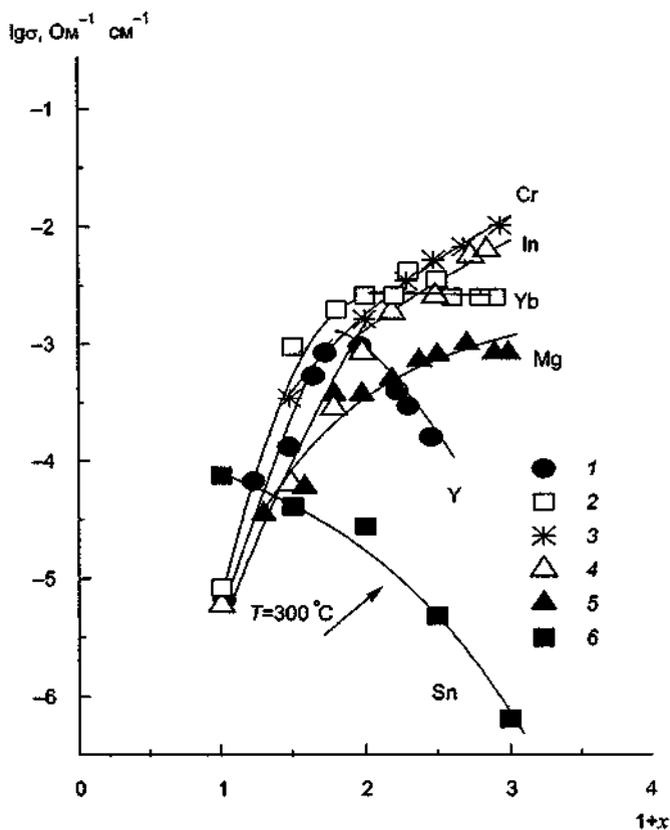


Рис IV 4 3 2 Концентрационные зависимости проводимости твердых растворов типа NASICON при $T = 200^\circ\text{C}$

1 — $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$ [1], 2 — $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_3$ [6], 3 — $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ [4], 4 — $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ [10], 5 — $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Mg}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ [10], 6 — $\text{NaZr}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3$ [17]

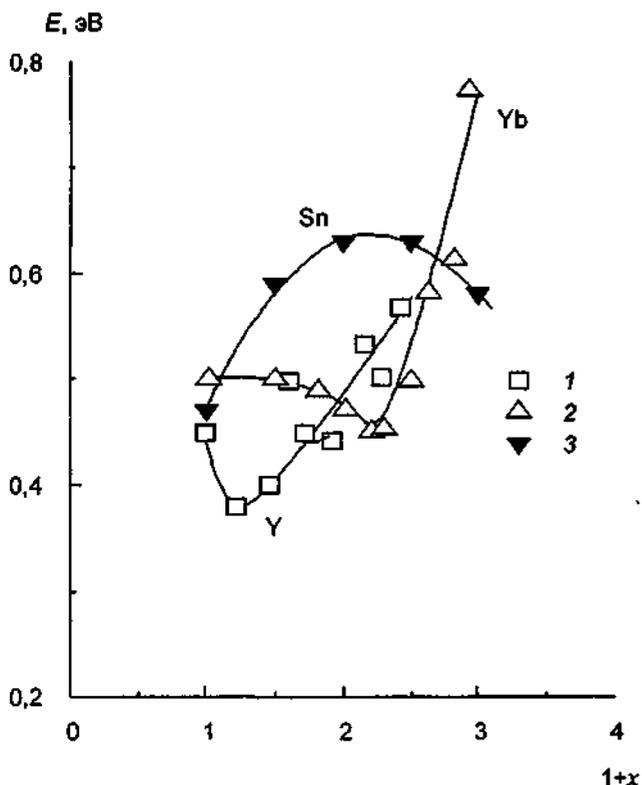


Рис. IV.4.3.3. Концентрационные зависимости энергии активации проводимости твердых растворов типа NASICON.

1 — $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x(\text{PO}_4)_3$ [1];
 2 — $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_3$ [6], 3 —
 $\text{NaZr}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3$ [17].

параметра c . В твердых растворах NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) максимум σ наблюдается при концентрации Na^+ в системе $(1+x) = 3$. Для фаз переменного состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ он смещен в сторону меньших концентраций натрия, причем чем больше размер катиона M^{3+} , тем сильнее обнаруживаемый эффект (рис. IV.4.3.2). Такое смещение может быть связано с эффектом “решеточного насыщения”, поскольку электропроводность

$$\sigma \sim c(1-c),$$

где c — концентрация носителей заряда, $(1-c)$ — число доступных позиций (вакансий). При отсутствии взаимодействия σ_{max} наблюдается при $c = 0,5$ (т.е. на середине области, в обозначениях рис. IV.4.3.2 при $x = 2$), что и проявляется в эксперименте.

Влияние целого ряда других трехвалентных элементов при замещении Zr было изучено Сэйто с сотр. [8] на примере твердых растворов $\text{Na}_{1,5}\text{Zr}_{1,5}\text{M}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Y}^{3+}$). На рис. IV.4.3.4 показано изменение проводимости нестехиометрических фаз в зависимости от ионного радиуса допанта при 100 и 300°C. При 100°C явственно видна тенденция к росту проводимости по мере роста радиуса M^{3+} -катиона. Такое поведение обусловлено, по-видимому, чисто стерическими причинами, т.е. возрастание размера M -катиона приводит к увеличению “окна проводимости” и, следовательно, к повышению c . Однако электропроводность Ga^{3+} -допированного твердого раствора почти на порядок меньше, чем Cr^{3+} - Na - Zr -раствора, хотя размеры ионов Ga^{3+} и Cr^{3+} совпадают. Возможно, это связано с тем, что не происходит замещения $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$. Зависимость $\sigma(r)$ при 300°C имеет

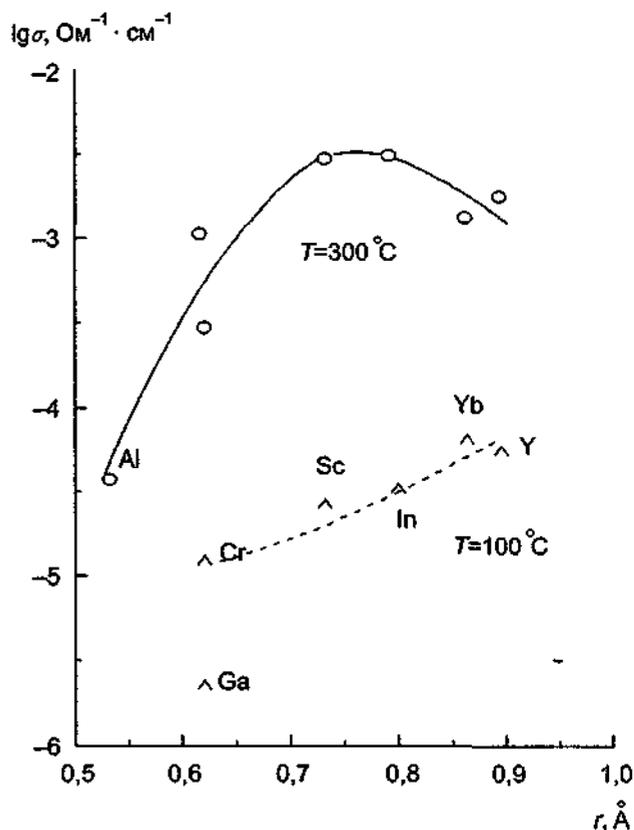


Рис IV.4.3.4 Электропроводимость твердых растворов $\text{Na}_{1,5}\text{Zr}_{1,5}\text{M}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ в зависимости от ионного радиуса катиона М (по данным [8])

максимум (для $\text{M} = \text{In}$), что связано с изменением характера температурной зависимости σ для Yb^{3+} - и Y^{3+} -замещенных твердых растворов. По мнению авторов [8], в этих фазах могут осуществляться фазовые переходы. Ионная проводимость и кристаллическая структура $\text{Na}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ были изучены в [9].

Хагенмюллером с сотр. [10] удалось произвести замещения $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$. Ромбоэдрические твердые растворы существуют в диапазоне $0 < x \leq 2$, и изменение параметров решетки дано на рис. IV.4.3.1. Для твердого раствора $\text{Na}_3(\text{Zr}, \text{Mg})_2(\text{PO}_4)_3$ наблюдались моноклинные искажения, связанные с большой "неравноценностью" Zr^{4+} - и Mg^{2+} -катионов [10–12]. Концентрационные зависимости проводимости, приведенные на рис. IV.4.3.2, указывают на сильное влияние искажений жесткого каркаса, вызванного заметной разницей зарядов замещенного и замещающего ионов [10, 11, 13]. Увеличение электропроводности состава $\text{Na}_{2,4}\text{Zr}_{1,3}\text{Mg}_{0,7}(\text{PO}_4)_3$ было достигнуто при гомовалентном замещении $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ [14]. Для твердых растворов $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Na}_{1,4}\text{Zr}_{1,3}\text{Mg}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ максимум проводимости наблюдается при $x \approx 0,7$; энергия активации слабо меняется с изменением x .

Твердые растворы $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) и $\text{Na}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) были получены в работе [15]. Поскольку $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ изоструктурны и ионные радиусы Ca^{2+} (1,0 Å) и Na^+ (1,02 Å) близки, то полный ряд твердых растворов имеет ромбоэдрическую структуру. Для Nb-содержащих материалов при $x < 0,1$ наблюдается двухфазная смесь. Концентрационные зависимости σ имеют характерную колокообразную форму, но величины проводимости невелики. максимум $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹ (при 200°C) достигается при $x \approx 0,4-0,5$ для $\text{Na}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$ и $\sigma \approx 8 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹·см⁻¹ (при

150°C) при $x \approx 0,8$ для $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Не удалось добиться улучшения (по сравнению с NASICON) электрофизических характеристик и в твердых растворах $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4)_3$ [16]. Наконец, отметим, что попытки увеличить проводимость $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ за счет изовалентного замещения Zr не привели к успеху: твердые растворы $\text{NaZr}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3$ уступают по проводимости базовому соединению (рис. IV.4.3.2 и IV.4.3.3) [17].

4.3.2. Твердые растворы $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ с различными замещениями. Для улучшения физико-химических характеристик NASICON в целом ряде работ были осуществлены различные типы атомных замещений, что могло, по мнению исследователей, повысить

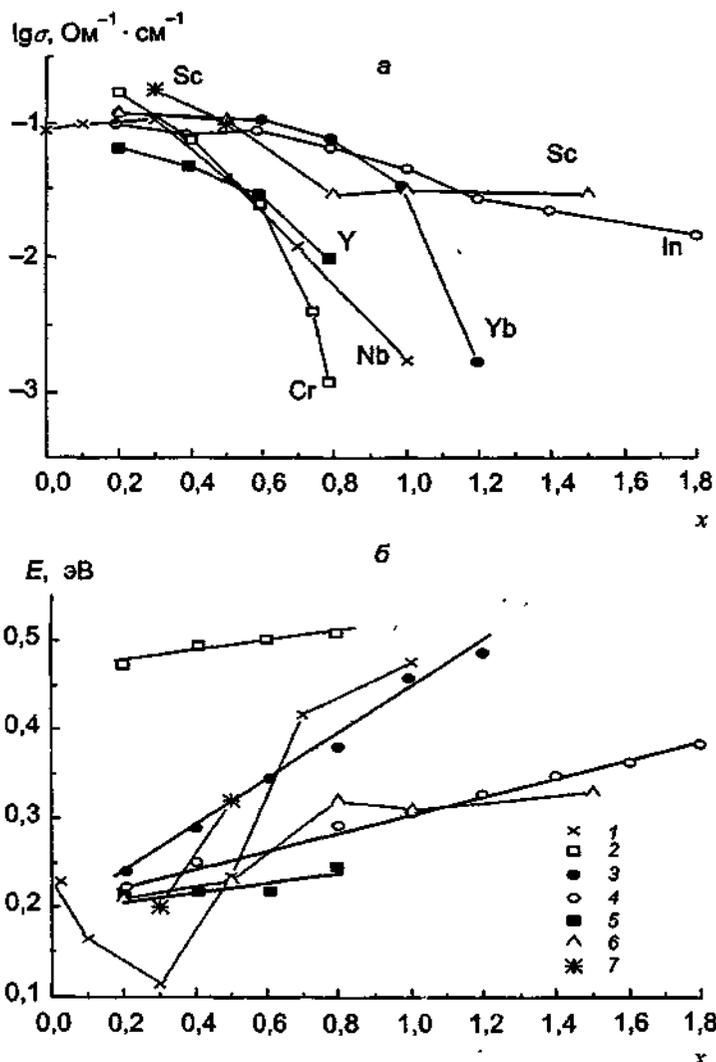


Рис. IV.4.3.5. Концентрационные зависимости электропроводности при $T = 300^\circ\text{C}$ (а) и энергии активации проводимости (б) твердых растворов.

1 — $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_{0,8x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ [24]; 2 — $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Si}_2\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ [21];
 3 — $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ [21]; 4 — $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ [21];
 5 — $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Si}_2\text{O}_{12}$ [21]; 6 — $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sc}_x\text{Si}_2\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ [22]; 7 —
 $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Sc}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ [22].

электропроводность, упростить процедуру синтеза, повысить керамические характеристики образцов и “убрать” фазовый переход (который наблюдается в $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ при $T \approx 150^\circ\text{C}$).

Китайские ученые провели замещения Zr^{4+} на трехвалентные ионы Y^{3+} , Yb^{3+} , In^{3+} и Cr^{3+} [18–21]. Все твердые растворы $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$, за исключением $\text{M} = \text{Cr}$, имеют моноклинные и ромбоэдрические структуры: переход от моноклинной к ромбоэдрической симметрии происходит при $x = 0,7$, $0,6$ и $0,8$ для $\text{M} = \text{Y}$, Yb и In соответственно. Материалы с замещениями $\text{Zr} \rightarrow \text{Cr}$ были неоднородными. Композиционные зависимости проводимости и энергии активации проводимости приведены на рис. IV.4.3.5. Как из него видно, в результате всех замещений не наблюдается заметного улучшения транспортных характеристик; единственным, но весьма важным преимуществом является факт “исчезновения” фазового перехода, сопровождающегося изломом на кривой $\sigma(T)$. Возможно, проведенное допирование NASICON существенно понижает температуру фазового превращения.

Как известно, существует Sc-аналог NASICON (см. раздел 4.4), поэтому естественно было провести замещения $\text{Zr} \rightarrow \text{Sc}$ [22, 23]. Такое допирование возможно как с одновременным замещением Si и P , т.е. с образованием твердого раствора $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sc}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$, так и с изменением концентрации Na^+ , т.е. реализовав синтез нестехиометрических фаз $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Sc}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. Изменение проводимости и энергии активации изученных фаз показано на рис. IV.4.3.5; и в этом случае существенного улучшения характеристик не происходит.

Твердые растворы $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_{0,8x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, обладающие моноклинной симметрией (пр. гр. C2/c), были синтезированы [24] для составов с $x < 0,5$. При $x \geq 0,5$ в материалах наблюдается присутствие второй (неизвестной) фазы. Максимальная проводимость $\sigma = 0,1057 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C была найдена для образцов с $x = 0,3$ (состав исходной шихты) и энергией активации $0,115 \text{ эВ}$ (рис. IV.4.3.5).

Для изменения размеров “окна проводимости” Накамура с сотр. [25–27] провели замещение $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Поскольку Ti^{4+} замещает Zr^{4+} без заметного электростатического “возмущения”, то содержание титана может варьироваться независимо от изменения других компонентов твердого раствора $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Zr}_{2-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 2$). Область замещения $\text{Zr} \rightarrow \text{Ti}$ уменьшается при возрастании x . Как показано на рис. IV.4.3.6, проводимость твердых растворов падает с увеличением содержания Ti^{4+} ; это указывает, что эффективный размер окна в большей степени определяется геометрией окружения, а не поляризацией ионов Zr^{4+} или Ti^{4+} . Влияние различной комбинации четырехвалентных ионов Zr , Hf и Ti на электрофизические характеристики твердых растворов $\text{Na}_{1,5}(\text{A}_{2-y}\text{B}_y)\text{Si}_{0,5}\text{P}_{2,5}\text{O}_{12}$ ($\text{A}, \text{B} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Hf}$) показано на рис. IV.4.3.7 [28, 29]. Замещение $\text{Zr} \rightarrow \text{Ti}$ и $\text{Hf} \rightarrow \text{Ti}$ понижает σ , при этом уменьшается и объем элементарной ячейки [28]. В нестехиометрических фазах $\text{Na}_{1,5}\text{Hf}_{2-y}\text{Ti}_y\text{Si}_{0,5}\text{P}_{2,5}\text{O}_{12}$ наблюдается минимум проводимости при $y \approx 1,0$.

Замещения $\text{P} \rightarrow \text{Al}$ приводят к улучшению керамических свойств образцов системы $\text{Na}_{3+2x}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{Al}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_{12}$; максимум проводимости $\sigma = 0,24 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C был получен для состава с $x = 0,1$ (температура синтеза 1200°C , время обжига — 10 ч) [30].

Для системы $\text{Na}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Yb}_y\text{Zr}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ фазы типа NASICON существуют при $y = 1$, $x \leq 1,0$. Наилучшую проводимость имеет состав с $y = 1$, $x = 0,1$: $\sigma = 5,89 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 400°C , энергия активации $0,37 \text{ эВ}$ [31].

4.3.3. Твердые растворы со смешанной ионно-электронной проводимостью. Среди различных вариантов замещений Zr в базовом соединении $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, необходимо отметить возможность одновременного введения в структуру двух- и трехвалентных ионов, т.е. получения твердых растворов $\text{Na}_{1+4x}\text{A}^{\text{II}}_x\text{B}^{\text{III}}_{2x}\text{Zr}_{2-3x}(\text{PO}_4)_3$. Накамура с сотр. [32–34] синтезировал нестехиометрические фазы $\text{Na}_{1+4x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{Zr}_{2-3x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) со структурой NASICON в диапазоне $0 \leq x \leq 0,5$. Все материалы имеют примерно равные максимальные значения ионной проводимости $\sigma \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (при

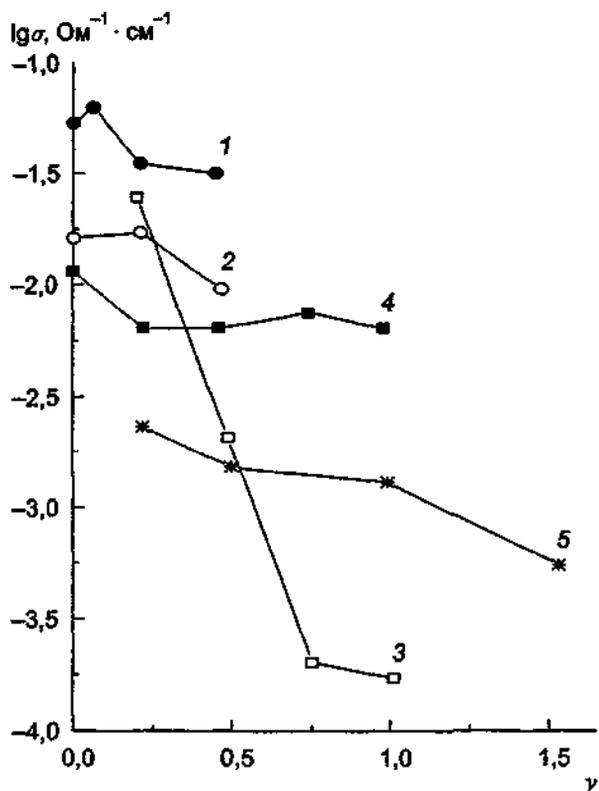


Рис IV 4 3 6 Электропроводность твердых растворов $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Si}_3\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ для разных составов при $T = 300^\circ\text{C}$ [27]
 1 — $x = 2$, 2 — $x = 1,5$, 3 — $x = 2,5$
 4 — $x = 1$, 5 — $x = 0,5$

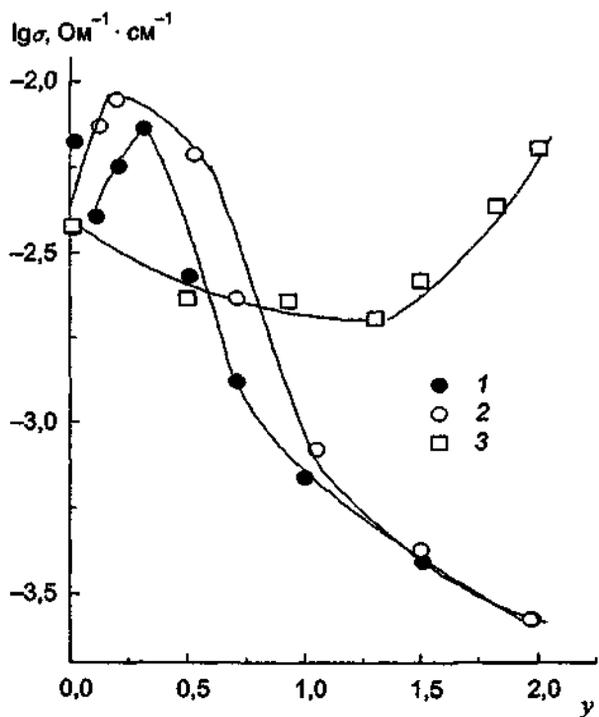


Рис IV 4 3 7 Электропроводность твердых растворов $\text{Na}_{1,5}(\text{A}_{2-y}\text{B}_y)\text{Si}_{0,5}\text{P}_{2,5}\text{O}_{12}$ ($\text{A}, \text{B} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Hf}$) при $T = 300^\circ\text{C}$ [28]
 1 — $\text{Hf}_{2-y}\text{Ti}_y$, 2 — $\text{Zr}_{2-y}\text{Ti}_y$, 3 — $\text{Zr}_{2-y}\text{Hf}_y$

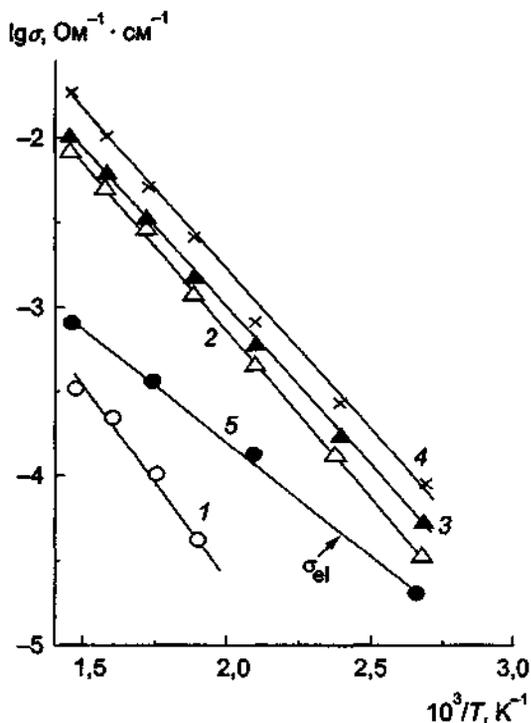


Рис IV 4 3 8 Температурные зависимости общей (σ) и электронной (σ_{el}) проводимости твердых растворов $Na_{1+x}Fe^{II}_xFe^{III}_{1-x}Zr_{1-x}(PO_4)_3$ [33]

1-4 — σ 1 — $x=0,1$, 2 — $x=0,2$, 3 — $x=0,3$, 4 — $x=0,5$, 5 — σ_{el} , $x=0,5$

300°C) для $x=0,5$ с энергией активации 0,39 эВ. Образец $Na_3Fe^{II}_{0,5}Fe^{III}_{0,5}Zr_{0,5}(PO_4)_3$ показывает также большую электронную составляющую проводимости при 300°C $\sigma_{el} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (рис IV 4 3 8)

Электронная проводимость для композиций с Co^{2+} и Ni^{2+} очень мала (менее $10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 300°C). Тиллемен с соавторами [35] дают несколько иной состав $Na_{2,3}Fe^{II}_{0,3}Fe^{III}_{0,7}Zr(PO_4)_3$, для которого наблюдается максимальная проводимость $\sigma(300^\circ\text{C}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (ионное число переноса $t_i = 0,95$). Для твердого раствора $Na_3Fe^{II}_{0,67}Fe^{III}_{0,67}Zr_{0,67}(PO_4)_3$ значения ионной и электронной компонент электропроводности равны. Концентрационные зависимости σ , σ_{el} для твердых растворов $Na_{2+x}ZrFe^{II}_xFe^{III}_{1-x}(PO_4)_3$ показаны на рис. IV.4 3 9

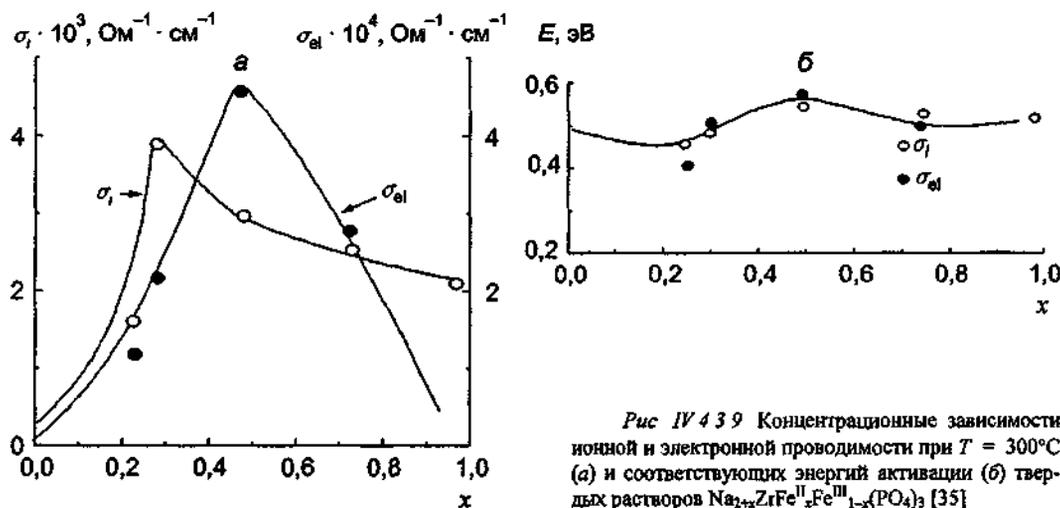


Рис IV 4 3 9 Концентрационные зависимости ионной и электронной проводимости при $T = 300^\circ\text{C}$ (а) и соответствующих энергий активации (б) твердых растворов $Na_{2+x}ZrFe^{II}_xFe^{III}_{1-x}(PO_4)_3$ [35]

Природа электронного переноса связана с числом потенциально возможных носителей, которое обусловлено как общим числом атомов железа, так и отношением $[Fe^{II}]/[Fe^{III}]$. Для равномерного распределения Fe^{II} и Fe^{III} по октаэдрическим позициям жесткого каркаса (при постоянном числе атомов Fe) максимум σ_d должен располагаться при $Fe^{II}/Fe^{III} = 1$, что совпадает с экспериментальными данными

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Nagai M, Fujitsu S, Kanazawa T // J Amer Ceram Soc 1980 Vol 63, N 78 P 476
- 2 Fujitsu S, Nagai M, Kanazawa T // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt I P 233
- 3 Fujitsu S, Nagai M, Kanazawa T, Yasui I // Mat. Res Bull 1981 Vol 16, N 10 P 1299
- 4 Delmas C, Viala J C, Olazwaga R e a // Mat. Res Bull 1981 Vol 16, N 1 P 83
- 5 Delmas C, Olazwaga R, Le Flem G e a // Mat. Res Bull 1981 Vol 16, N 3 P 285
- 6 Delmas C, Viala J C, Olazwaga R e a // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt I P 209
- 7 Cherkaoui F, Villeneuve G, Delmas C, Hagemuller P // J Solid State Chem 1986 Vol 65, N 3 P 293
- 8 Saito Y, Ado K, Asai T e a // Solid State Ionics 1992 Vol 58, N 3/4 P 327
- 9 Verissimo C, Francisco M S, Garrido F M S e a // Solid State Ionics 1997 Vol 100, N 2 P 127
- 10 Cherkaoui F, Viala J C, Delmas C, Hagemuller P // Solid State Ionics 1986 Vol 21, N 3 P 333
- 11 Feltz A, Barth S // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 817
- 12 Jager C, Barth S, Feltz A, Scheler G // Phys Stat. Sol (a) 1987 Vol 102, N 2 P 791
- 13 Inoue N, Tagami M, Nakamura Y e a // Solid State Ionics 1994 Vol 72, N 2 P 285
- 14 Inoue N, Yuasa Y, Nakanishi T // Solid State Ionics 1996 Vol 86/88, pt I P 69
- 15 Nagai M, Fujitsu S, Kanazawa T, Yanagida H // J Mat Sci 1981 Vol 16, N 6 P 1633
- 16 Hirata J, Kitasako H, Shimada K // J Ceram Soc Japan 1988 Vol 96, N 5 P 609
- 17 Winand J-M, Rulmont A, Tarte P // J Solid State Chem 1991 Vol 93, N 2 P 341
- 18 Lin Z-X, Tian S-B // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 809
- 19 Shun-bao T, Zu-xiang L // Solid State Ionics 1986 Vol 14, N 1 P 43
- 20 Shun-bao T, Zu-xiang L // Acta Phys Sin 1986 Vol 35, N 8 P 1108
- 21 Shun-bao T, Zu-xiang L // Materials for solid state batteries / Eds B V R Chowdary, S Radhakrishna Singapore 1986 P 455
- 22 Subramanian M A, Rudolf P R, Clearfield A // J Solid State Chem 1985 Vol 60, N 2 P 172
- 23 Squattrito P J, Rudolf P R, Hinson P G e a // Solid State Ionics 1988 Vol 31, N 1 P 31
- 24 Wang W, Li D, Zhao J // Solid State Ionics 1992 Vol 51, N 1/2 P 97
- 25 Nakamura O, Saito Y, Kodama M, Yamamoto Y // 9th Int. Conf Solid State Ionics Extended abstracts, P666 The Netherlands, 1993 P 666
- 26 Nakamura O, Saito Y, Shimazu K, Yamamoto Y // Solid state ionics materials / Eds B V R Chowdary, M Yahaya, I A Talib, M M Salleh Singapore, 1994 P 173
- 27 Shimazu K, Yamamoto Y, Saito Y, Nakamura O // Solid State Ionics 1995 Vol 79, N 3 P 106
- 28 Komori K, Yamamoto Y, Saito Y, Nakamura O // Denki Kagaku 1991 Vol 59, N 3 P 254
- 29 Komori K, Yamamoto Y, Saito Y, Nakamura O // Denki Kagaku 1991 Vol 59, N 7 P 623
- 30 Kim J-H, Oh T-S, Lee M-S e a // J Mat. Sci 1993 Vol 28, N 6 P 1573
- 31 Wang W, Zhang Y // Solid State Ionics 1996 Vol 86/88, pt I P 81
- 32 Asai T, Saito Y, Ado K e a // Chem Express 1988 Vol 3 P 643
- 33 Asai T, Ado K, Saito Y e a // Solid State Ionics 1989 Vol 35, N 3/4 P 319
- 34 Kageyama H, Kamiyo N, Asai T e a // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 350
- 35 Tillement O, Angenault J, Couturier J C, Quarton M // Solid State Ionics 1991 Vol 44, N 3/4 P 299

Дополнительная литература

- 1 Miyajima J, Miyoshi T, Tamaki J e a. Solubility range and ionic conductivity of large trivalent ion doped- $Na_{1-x}M_zX_{2-3}P_3O_{12}$ (M: In, Yb, Er, Y, Dy, Tb, Gd) solid electrolytes // Solid State Ionics 1999 Vol 124, N 3/4 P 207

4.4. Твердые электролиты $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr}$

4.4.1. $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

Электропроводность, структура и фазовые переходы

Структура натрий-скандиевого фосфата $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ установлена Калининым с соавторами [1, 2] в 1978 г., т.е. до открытия твердого электролита $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON), имеющего аналогичное кристаллическое строение. Ионная проводимость скандиевого фосфата, измеренная позднее Хонгом [3], сравнима с проводимостью NASICON и составляет $\sigma \approx 0,17 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C . Рассмотрение фазовой диаграммы в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{ScPO}_4$ [4, 5] свидетельствует о существовании соединений $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_{3,6}\text{Sc}_{1,3}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Наиболее интересным является последнее, плавящееся конгруэнтно около 1700°C . В отличие от NASICON $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ нетрудно получить в виде монокристаллов раствор-расплавным методом из смеси $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и ScPO_4 [1, 6, 7].

Тем не менее электропроводность рассматриваемого Na-фосфата была изучена только на керамических образцах [8–13], которые готовились по стандартным методикам твердофазного синтеза [2, 13]. На рис. IV.4.4 1 показаны температурные зависимости σ ; аномалии поведения электропроводности в областях $50-60$ и $150-160^\circ\text{C}$ отвечают фазовым переходам. Вне областей фазовых превращений температурные зависимости $\sigma(T)$ описываются уравнениями Аррениуса, причем энергия активации проводимости высокотемпературной фазы меньше, чем для низкотемпературной фазы (таблица).

Энергии активации проводимости ТЭЛ $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$

Температурный интервал, $^\circ\text{C}$, или фаза	$E_{\sigma T}$, эВ
1	2
$\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [9]	
$20 < T < 60$	0,56
$70 < T < 170$	0,45
> 170	0,15
$\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [12]	
α -фаза	0,365
β -фаза	0,355
γ -фаза	0,144
$\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, измерения на частоте 1 кГц [24]	
α -фаза	0,78
β -фаза	0,45
γ -фаза	0,4
$\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, измерения на частоте $1,1 \cdot 10^9$ Гц [24]	
α -фаза	0,53
β -фаза	0,26
γ -фаза	0,17
$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [29]	
α -фаза	0,68
α' -фаза	0,91
β -фаза	1,0
γ -фаза	0,36

1	2
$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [33]	
α -фаза	0,22
α' -фаза	0,35
β -фаза	0,67
γ -фаза	0,32
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [29]	
α -фаза	0,83
β -фаза	0,55
γ -фаза	0,41
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [39]	
α -фаза	—
β -фаза	0,24
γ -фаза	0,21
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [40]	
α -фаза	0,9
β -фаза	0,58
γ -фаза	0,5
$\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ [46]	
α -фаза	0,46
β -фаза	0,46
γ -фаза	0,46
$\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, медленное охлаждение от 1300 К [48]	
α -фаза	—
β -фаза	0,41
γ -фаза	0,62
$\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, закалка от 1300 К [48]	
α -фаза	0,48
β -фаза	0,51
γ -фаза	0,40
$\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, закалка от 1550 К [48]	
α -фаза	0,41
β -фаза	0,57
γ -фаза	0,41

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ при комнатной температуре указывают на существование моноклинной модификации с пр.гр. Bb [1] или с центросимметричной группой B2/b [3]. Жесткий остов натрий-скандиевого фосфата, так же как и NASICON, состоит из четырехдольных комплексов $2\text{ScO}_6-2\text{PO}_4$, упакованных по “штабельному” типу (см. гл. IV, §3, раздел 3.6) как в моноклинной, так и в высокотемпературной ромбоэдрической фазе. С ростом температуры низкотемпературная моноклинная α -фаза сначала переходит в β -, а затем в γ -фазу. (Необходимо отметить, что в зависимости от условий синтеза натрий-скандиевый фосфат может кристаллизоваться сразу в ромбоэдрической модификации, см. ниже.)

Катионы Na^+ занимают в кристаллической структуре несколько позиций общего типа. В результате $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода происходит главным образом изменение Na-катионной подсистемы и симметрия возрастает от моноклинной до ромбоэдрической (пр.гр. R3c) [14–17]. В β -модификации существуют два типа позиций для катионов натрия с заселенностью

$\lg \sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

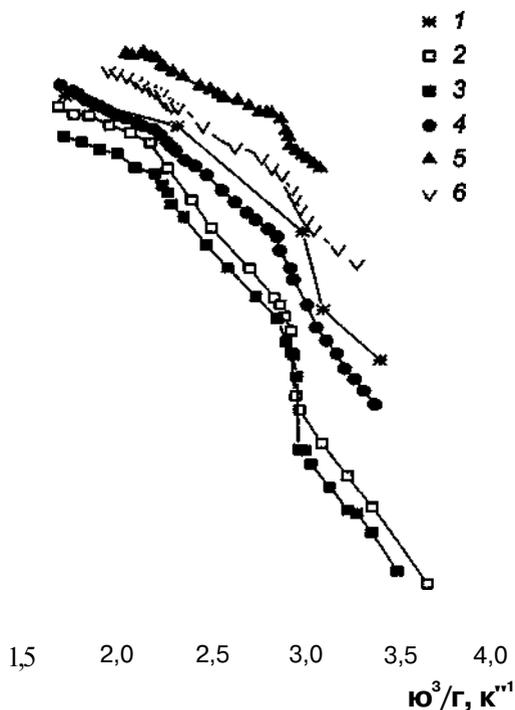


Рис. IV.4.4.1. Проводимость керамики $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{P}0_4)_3$.

1 — по данным [12]; 2 — по данным [9]; 3 — по данным [13]; 4 — по данным [11]; 5 — измерения на частоте $1,1 \cdot 10^9$ Гц [24]; 6 — измерения на частоте $1 \cdot 10^3$ Гц [24].

$P(\text{Na}1) = 0,82$ и $P(\text{Na}2) = 0,65$ при 333 К [14]. Однако в [14, 18] рассматривалась модель и с тремя типами позиций — по аналогии с NASICON была введена mid-Na-позиция [19]. С ростом температуры в р-фазе заселенность позиции Na1 падает от 0,69 (при 325 К) до 0,55 (при 420 К), позиции Na2 остаются полностью заселенными, и заселенность позиции mid-Na возрастает от 0,31 (при 325 К) до 0,45 (при 420 К) [18].

При а- \rightarrow р-переходе происходит уменьшение объема элементарной ячейки Na-Sc-фосфата, что также наблюдалось и для ряда других ТЭЛ [20]. Кроме того, в р-фазе возникает соразмерная модуляция натриевой подрешетки, связанная главным образом с распределением Na^+ по позициям 6b(Na) [18].

При переходе в у-фазу соразмерная модуляция кристаллической структуры исчезает [18, 19], и, хотя ромбоэдрическая симметрия сохраняется, наблюдается скачкообразное увеличение параметра c и соответственно объема элементарной ячейки. Таким образом, Р- \rightarrow у-переход имеет черты перехода 1-го рода.

С ростом температуры в у-модификации заселенность позиций mid-Na продолжает увеличиваться при одновременном падении заселенности позиции Na1. В [19] отмечалось, что в у-фазе при повышенных температурах амплитуда тепловых колебаний ионов натрия в позициях mid-Na возрастает настолько, что соответствующее распределение электронной плотности может быть корректно учтено в ангармоническом приближении как обусловленное колебаниями ионов натрия только в позициях Na1 и Na2.

Тщательные калориметрические исследования различных образцов $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{P}0_4)_3$ [21] позволили установить наличие еще одного фазового перехода при 323 К, который связан с упорядочением атомов натрия. Также было показано, что термодинамически неравновесные

состояния натрий-скандиевого фосфата являются причиной расхождения экспериментальных данных различных исследователей, поскольку при незначительных изменениях условий синтеза может быть получена моноклинная или ромбоэдрическая фаза или же их смесь в разном процентном соотношении. Специальные условия отжига ромбоэдрической фазы приводят к ликвидации фазовых переходов и к возможности перенесения высокотемпературной ромбоэдрической фазы в область комнатных температур.

Например, кристаллы β -фазы были выращены путем многодневного отжига образцов при 1470°C при давлении газа 25 МПа [18, 19]. При выращивании кристаллов раствор-расплавным методом при 1100°C образцы имеют ромбоэдрическую симметрию [19]. Укажем, что во всех фазах наблюдаются следы сверхструктурного упорядочения. Наличие модуляции (с различной длиной корреляции между ионами натрия), значительное (до десятков градусов) изменение температур $\alpha \rightarrow \beta$ - и $\beta \rightarrow \gamma$ -переходов указывают на высокую лабильность натриевой катионной подрешетки, что связано с взаимным влиянием подсистем ионов натрия и тетраэдров PO_4 . Наличие ориентационного беспорядка тетраэдров PO_4 , характерного для всех трех модификаций кристаллической структуры натрий-скандиевого фосфата [19], следует как из анализа данных рентгеноструктурных исследований [18, 19], так и результатов по рассеянию света [11, 19, 22, 23]. Тетраэдры PO_4 могут вращаться вокруг двойной оси, направленной вдоль параметра a тригональной элементарной ячейки кристалла.

Максимальное разупорядочение PO_4 -тетраэдров при комнатной температуре наблюдается в ромбоэдрической модификации, полученной при 1100°C [19]. По мере роста температуры синтеза и с переходом от ромбоэдрической симметрии к моноклинной ориентация тетраэдров PO_4 становится все более упорядоченной. Действительно, при больших скоростях охлаждения и высокой вязкости расплава вероятность роста кристаллов с пониженной температурой $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода (т.е. в ромбоэдрической фазе) возрастает, так как с увеличением разупорядочения (энтропии) стационарная симметрия системы растет.

По мнению Коллина с соавторами [19], именно ориентационное разупорядочение тетраэдров является ответственным за переходы порядок—беспорядок в натриевой подрешетке, а также за изменение заселенности различных кристаллографических позиций катионов Na^+ .

Микроскопика ионного переноса

Структурные аспекты ионной проводимости натрий-скандиевого фосфата были проанализированы Калининным с соавторами [16]. Прямым доказательством существования в ромбоэдрической фазе каналов проводимости могут служить данные разностного синтеза электронной плотности $\Delta\rho(x, y, z)$ с вычтенными вкладами ионов жесткого каркаса (рис. IV.4.4.2). При перемещении катиона Na^+ из одной позиции в другую на его пути возникают “узкие” места (горловины или “окна проводимости”). На рис. IV.4.4.2 два узких места канала показаны как входная и выходная грани сильно деформированного тетраэдра. Размеры свободного пространства в каждой из таких граней достаточны для перемещения Na^+ из одной позиции в другую по маршруту $\text{Na}_2 - \text{Na}_1 - \text{Na}_2 - \text{Na}_1$.

Прилежащие к позиции Na_1 добавочные минимумы потенциала зарегистрированы при прецизионном рентгеновском исследовании образцов [19]. В канале проводимости позиция mid-Na находится внутри изображенного на рис. IV.4.4.2 тетраэдра.

Результаты исследований [24–26] частотных зависимостей комплексной проводимости σ^* в СВЧ-диапазоне указывают на существование дисперсии релаксационного типа, частотные области которых при понижении температуры сдвигаются в сторону более низких частот. В β - и γ -фазах частотные зависимости σ можно описать выражением $\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^n$, где $\sigma(0)$ — статическая компонента ионной проводимости, A и n — коэффициенты, завися-

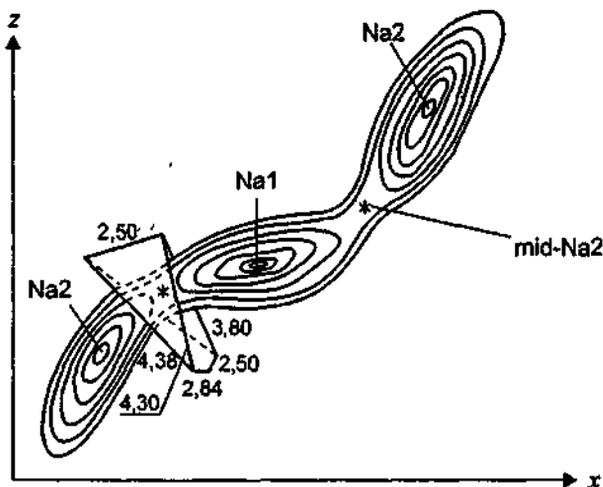


Рис. IV.4.4.2. Один из каналов проводимости $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, построенный по данным разностного Фурье-синтеза для атомов Na [16].

щие от температуры. Энергии активации $\alpha(0)$ в β - и γ -фазах составляют 0,26 и 0,17 эВ соответственно, что находится в хорошем согласии с данными, полученными на низких частотах (таблица). Поэтому с учетом структурных данных [16] профили потенциального рельефа в β - и γ -фазах показаны на рис. IV.4.4.3.

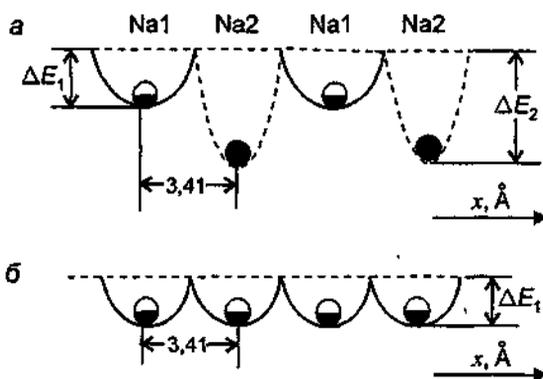


Рис. IV.4.4.3. Профили потенциального рельефа $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ вдоль направлений $[\bar{6}121]$ и $[6121]$, $[1261]$ ($\Delta E_1 = 0,26$ эВ) (а) и потенциального рельефа $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (б) ($\Delta E_1 = 0,17$ эВ) [25].

Особенность кристаллического строения β -фазы заключается в том, что катионы Na статистически распределены по позициям Na1 и Na2 только вдоль направлений $[\bar{6}121]$ и $[1261]$ (зигзагообразные каналы), в то время как вдоль направления $[\bar{6}121]$ часть полостей Na2 заселяется с упорядочением, т.е. сверхструктурное упорядочение в β -фазе возникает на фоне статистического распределения части атомов натрия [16]. В γ -фазе профиль потенциального рельефа γ -фазы имеет приблизительно такой же характер, как в β -фазе вдоль направлений $[\bar{6}121]$ и $[1261]$. При приближении частоты электрического поля к частоте перекоков ионов Na^+ проводимость возрастает (рис. IV.4.4.1), поскольку все большее влияние оказывает локальное движение катионов натрия. Найденное значение частот колебаний ионов в локальных позициях хорошо согласуется с экспериментальными данными по изучению фоновых спектров суперионных β - и γ -фаз $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [27].

Измерения проводимости при еще более высоких частотах, в субмиллиметровом диапазоне [28], указывают на аномальное поведение σ при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе. при возрастании температуры начинается скачкообразное уменьшение σ (рис IV.4.4.4) Объяснение такого эффекта связано с большим вкладом колебательных движений Na в проводимость. Следовательно, если считать, что в результате $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода происходит понижение частоты колебаний ν_0 иона проводимости в локальной позиции (потенциальной яме) за счет, например, изменения ближайшего окружения, то это должно привести к снижению осцилляционного вклада в σ . В случае значительного уменьшения ν_0 может фиксироваться падение реально измеряемой величины проводимости, как это обнаружено для $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

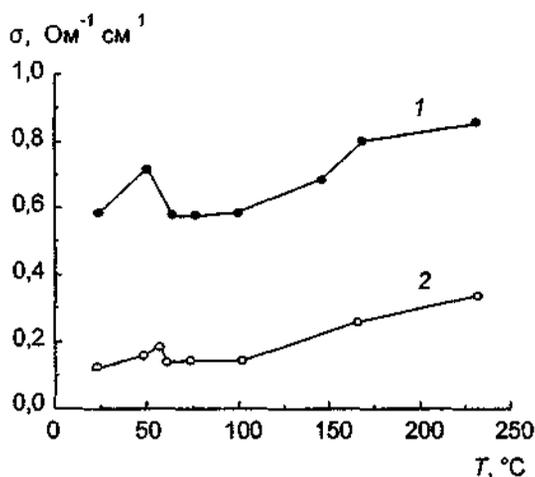


Рис IV.4.4.4 Температурная зависимость проводимости керамики $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в СВЧ-диапазоне (по данным [28])
На частоте 1 — $6,9 \cdot 10^{11}$ Гц, 2 — $2,7 \cdot 10^{11}$ Гц.

Для количественного описания наблюдаемой дисперсии проводимости $\sigma(\omega)$ и диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ была предложена [28] феноменологическая модель ионного транспорта, в которой наряду с квазисвободными ионами (типа носителей Друде) учитывалось влияние решеточных резонансных возбуждений (оптических фононов) и релаксационных возбуждений (дебаевских релаксаторов). На рис. IV.4.4.5 картина формирования суб-

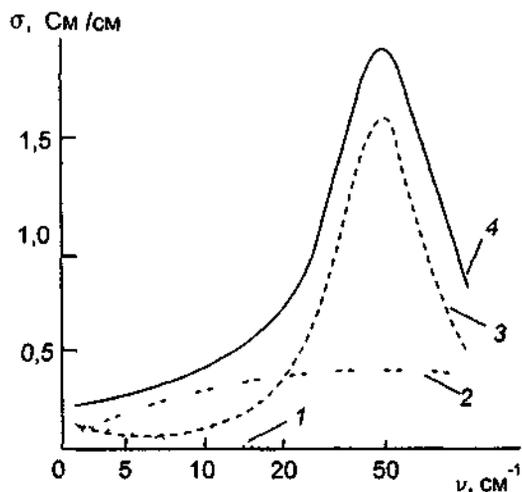
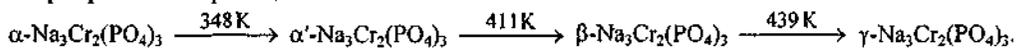


Рис IV.4.4.5 Вклады различных механизмов дисперсии диэлектрических потерь в субмиллиметровые спектры проводимости $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ при 320°C (по данным [28])
1 — “друдевская” проводимость, 2 — релаксационный вклад, 3 — вклад фононов, 4 — результирующая проводимость

миллиметровой дисперсии $\sigma(\nu)$ показана в деталях. Как видно, при высоких частотах все три механизма дисперсии сравнимы по своему вкладу. С понижением частоты вклады резонансного и релаксационного механизмов проводимости постепенно уменьшаются, и σ определяется на низких частотах в основном друдеской проводимостью.

4.4.2. $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. В системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{CrPO}_4$ было установлено [4] существование двух соединений — $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (с температурой инконгруэнтного плавления 1290°C) и $\text{Na}_5\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$. Согласно данным ДТА [29] натрий-хромистый фосфат $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ испытывает три фазовых перехода:



Температуры переходов могут отличаться на несколько градусов и по данным [30] составляют 352, 406 и 432 К. Атомное строение $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ было исследовано методом дифракции нейтронов на порошках [31] и рентгеновской дифракции на монокристалле [30]. В интервале температур 300–600 К соединение имеет ромбоэдрическую структуру (пр. гр. $R\bar{3}c$), а каркас, построенный из четырехядерных комплексов $2\text{CrO}_6 - 2\text{PO}_4$, относится к “штабельному” типу. Вместе с тем при комнатной температуре наблюдаются моноклинные искажения атомного строения, что отчетливо проявлялось при изучении поликристаллических образцов [31].

Катионы натрия при комнатной температуре занимают два типа позиций: Na1(6b) и Na2(18e). Однако в [30] указывалось на недозаселенность указанных позиций, что может свидетельствовать о существовании еще одного типа позиций (так называемой mid-Na-позиции, которая отмечалась в [31]).

Температурные зависимости ионной проводимости представлены на рис. IV.4.4.6 [29, 32, 33]. Видно, что при фазовых переходах наблюдается anomальное поведение σ , а вне этих

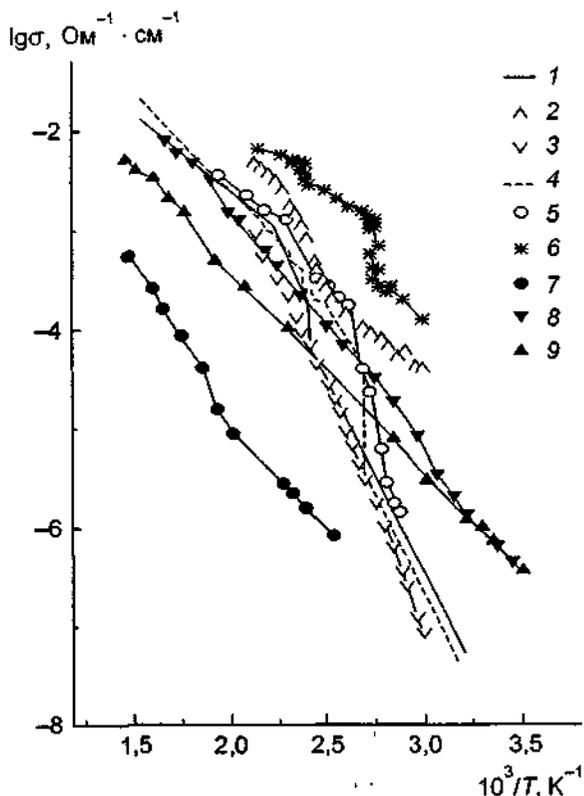


Рис. IV 4 4 6. Проводимость ГЭЛ $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$

$M = \text{Cr}$. 1 — по данным [29], 2 — на частоте $1,1 \cdot 10^9$ Гц, 3 — на частоте 10^3 Гц [33], $M = \text{Fe}$ 4 — по данным [29], 5 — по данным [40], 6 — на частоте $1,1 \cdot 10^9$ Гц [39]; $M = \text{In}$, образцы, полученные разными методами 7 — медленным охлаждением, 8 — быстрая закалка от 1300 К, 9 — быстрая закалка от 1550 К [48]

областей зависимость $\sigma(T)$ подчиняется закону Аррениуса (см. таблицу). Интересно отметить, что в промежуточной β -фазе значения энергии активации ионного транспорта выше, чем в α -фазе. Отсутствие температурных гистерезисов при измерении электропроводности и диэлектрической проницаемости [33] и в то же время существование небольших тепловых эффектов (менее 1 кДж/моль) при фазовых переходах [29] не позволяют дать однозначный ответ на вопрос о типе фазовых превращений.

Из анализа кривых теплоемкости в области 8–290 К удалось [34, 35] определить избыточную теплоемкость, которая связана с ростом разупорядочения в натриевой подрешетке кристалла.

Для оценки влияния распределения натрия по доступным позициям были рассмотрены эффекты, связанные как с изменением заселенности позиций Na1 и Na2, так и с разной конфигурацией расположения вакансий в разрешенных позициях [34].

Локальное окружение позиций Na1 и Na2 для структуры типа NASICON показано на рис. IV.4.4.7, а, где также изображены PO_4 -группы. Поскольку не все натриевые позиции заняты, то могут быть различные конфигурации расположения ионов Na, как это схематически показано на рис. IV.4.4.7, б [34]. Каждая из возможных конфигураций характеризуется числами n_1 , n_2' и n_2'' , где n_1 —

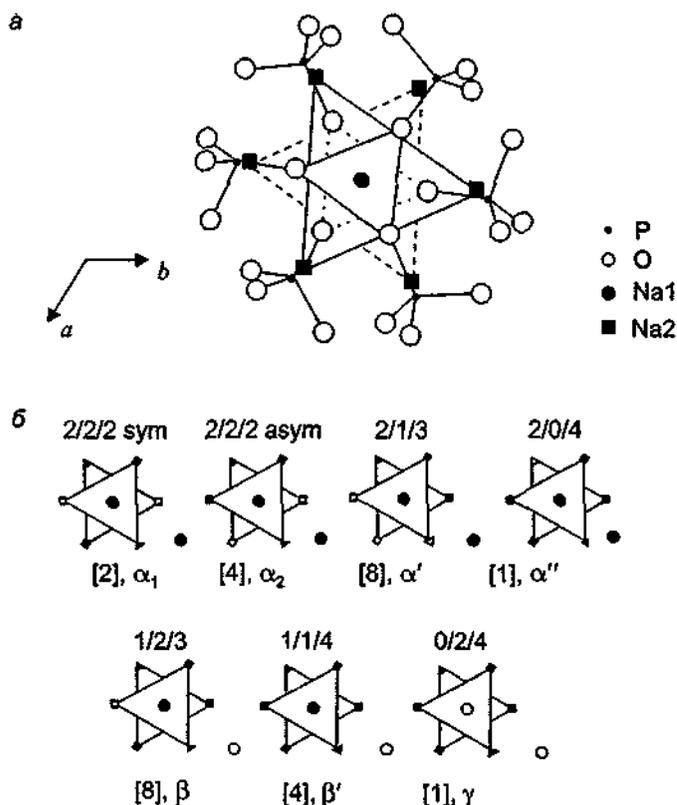


Рис IV 4 4 7 Локальное окружение позиции Na1 (а) и возможные распределения Na в $Na_3M_2(PO_4)_3$ ($M = Fe, Cr$) (б) [34]

a — показаны атомы кислорода из PO_4 -групп и позиции Na2, б — ●, ○ — заселенная и вакантная позиция Na1, ▲, △ — заселенная и вакантная позиция Na2', ■, □ — заселенная и вакантная позиция Na2'' Для каждого распределения указаны число конфигураций (в квадратных скобках) и вероятностный множитель

число ионов Na^+ в позициях Na1 и Na2 соответственно (при этом считается, что позиция Na2 расщепляется на два типа позиций: Na2' и Na2''), а также заселенностью позиций p_i . Из структурных и стехиометрических соображений ясно, что $n_1 \leq 2$, $n_2' \leq 2$, $n_2'' \leq 4$ и $n_1 + n_2' + n_2'' = 6$. При низких температурах ($T < 100$ К) имеем полностью упорядоченную структуру, т.е. $p_1 = 1$, $p_2' = 0$, $p_2'' = 1$. Такое распределение имеет только одну конфигурацию. По мере возрастания температуры возможно образование других распределений с разным числом конфигураций, также указанных на рис. IV.4.4.7, б. Различные варианты распределений характеризуются не только числом возможных конфигураций N_i , но и вероятностным множителем τ_i . При заданной температуре избыточная энтропия дается соотношением

$$S_{\text{наб}} = -(R/Z) \sum_i \tau_i \ln(\tau_i/N_i),$$

где Z — число формульных единиц в элементарной ячейке, а вероятностные множители τ_i (которые имеют величины α , β и γ , см. рис. IV.4.4.7, б) связаны с заселенностью позиций уравнениями баланса

$$\begin{aligned} 2(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha' + \alpha'') + \beta + \beta' &= 2p_1, \\ 2(\alpha_1 + \alpha_2) + \alpha' + 2\beta + \beta' + 2\gamma &= 2p_2, \\ 2(\alpha_1 + \alpha_2) + 3\alpha' + 4\alpha'' + 3\beta + 4(\beta' + \gamma) &= 2p_2''. \end{aligned}$$

В ромбоздрической модификации (при 500 К) наиболее предпочтительными (т.е. имеющими наименьшую энергию) оказываются распределения 2/2/2_{сум} и 2/0/4 [36] с полностью заселенными позициями Na1, а наименее выгодным — 0/2/4 распределение с незаселенными позициями Na1. Решение систем баланса с учетом экспериментально определенных величин заселенности позиций и наиболее выгодных распределений дает $\alpha_1 = 2/3$, $\beta' = 1/3$ и все остальные $\tau = 0$. Это означает, что кристалл представляет из себя однородную "смесь" двух 2/2/2 конфигураций и одной 1/1/4 конфигурации. Рассчитанное значение энтропии (6,5 Дж/моль·К) несколько выше экспериментальной величины — 3 Дж/моль·К (при 300 К), что может быть связано с существованием метастабильных состояний кристалла.

Анализ различных возможных конфигураций распределения натрия в элементарной ячейке позволяет также определить наиболее вероятные пути транспорта катионов Na^+ . Для этого была рассчитана потенциальная энергия разных ячеек с учетом вкладов дальнего действия кулоновского взаимодействия и короткодействующего взаимодействия в рамках модели "жестких" ионов (см. гл. III, §18). Расчеты были проведены для двух элементарных ячеек с учетом различных возможных конфигураций: рис. IV.4.4.8 иллюстрирует пространственное расположение позиций Na1 и Na2 (a) и относительное основных конфигураций по энергетической шкале (b). На рис. IV.4.4.9 показано изменение потенциальной энергии при движении одного иона натрия из позиции Na1 в позицию Na2 для разных начальных и конечных конфигураций. Минимальные величины потенциального барьера составляют около 1 и 0,43 эВ, что сравнимо с экспериментальными значениями энергии активации проводимости. Коррелированное одновременное движение нескольких ионов натрия не приводит к понижению потенциального барьера, в то время как коррелированное вращение PO_4 -тетраэдров заметно снижает (до 0,39 эВ) потенциальный барьер на пути движения натрия из позиции Na1 в позицию Na2.

4.4.3. $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. В системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{FePO}_4$ найдены [6, 37] соединения $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и твердые растворы $\text{Na}_{3(1-x)}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($0,075 < x < 0,025$) на основе $\alpha\text{-Na}_3\text{PO}_4$. Первое соединение плавится конгруэнтно при 940°C (или 960°C), второе распадается в твердой фазе при 790°C. Натрий-железистый фосфат претерпевает два структурных фазовых перехода:



с теплотами перехода $\Delta Q = 3$ и 0,7 кДж/моль соответственно [29].

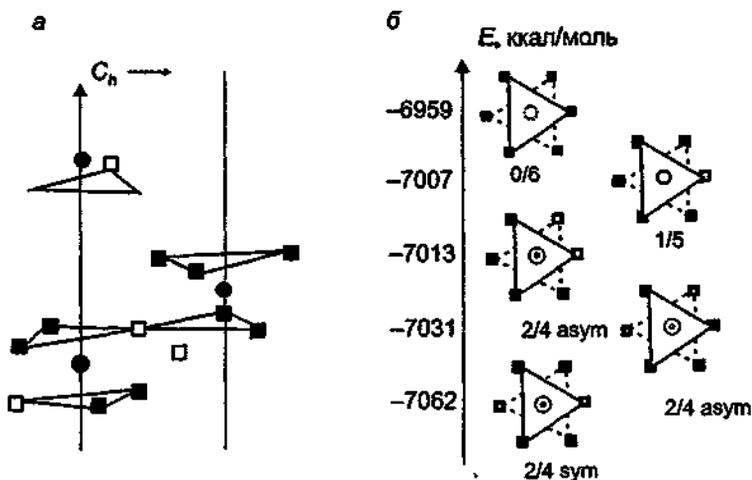


Рис IV.4.4.8 Схематический вид заселения позиций Na1, Na2 для двух элементарных ячеек (а) и основные конфигурации распределения ионов Na (б, см рис IV.4.4.7, б) [36]

● — позиции Na1, ■, □ — заселенные и вакантные позиции Na2, без расщепления на Na2' и Na2''

Структура $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ аналогична кристаллической структуре скандиевого и хромистого фосфатов, рассмотренных выше [29]. Все модификации характеризуются наличием сверхструктуры, обусловленной упорядочением катионов натрия [6, 29, 38]. По данным [15] в α -фазе происходит расщепление позиций Na1 с заселенностью 0,22 и 0,44 при комнатной температуре.

Температурные зависимости ионной проводимости $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ показаны на рис. IV.4.4.6 [29, 39, 40]. В окрестностях фазовых переходов наблюдается аномальное изменение проводимости, а вне указанных областей зависимости $\sigma(T)$ описываются уравнением Аррениуса, параметры которого приведены в таблице. Температурные зависимости $\sigma(T)$ указывают на наличие гистерезиса электропроводности в областях структурных фазовых переходов [39, 40].

Для определения характера упорядочения в натриевой подсистеме был проведен [34] термодинамический анализ, подобный сделанному для $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (см. выше). Оказалось, что при комнатной температуре кристалл представляет случайную смесь двух ячеек с симметричной конфигурацией 2/2/2 и одной ячейки 2/0/4. В результате $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перехода меняются не только степени заполнения различных кристаллографических позиций, но и пространственная ориентация упорядочения. При $\beta \rightarrow \gamma$ -переходе происходит окончательное разупорядочение натриевой подрешетки.

Подтверждением такой модели разупорядочения служат результаты исследования [40] квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров (рис. IV.4.4.10): при $\alpha \rightarrow \beta$ - и $\beta \rightarrow \gamma$ -фазовых переходах наблюдается скачкообразное изменение ΔE_q . Следует указать, что динамическое разупорядочение в натриевой подрешетке связано, по-видимому, со статическим разупорядочением жесткого каркаса. В пользу этого вывода свидетельствует анализ ИК-спектров $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [41–43]. В результате $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода происходит перестройка

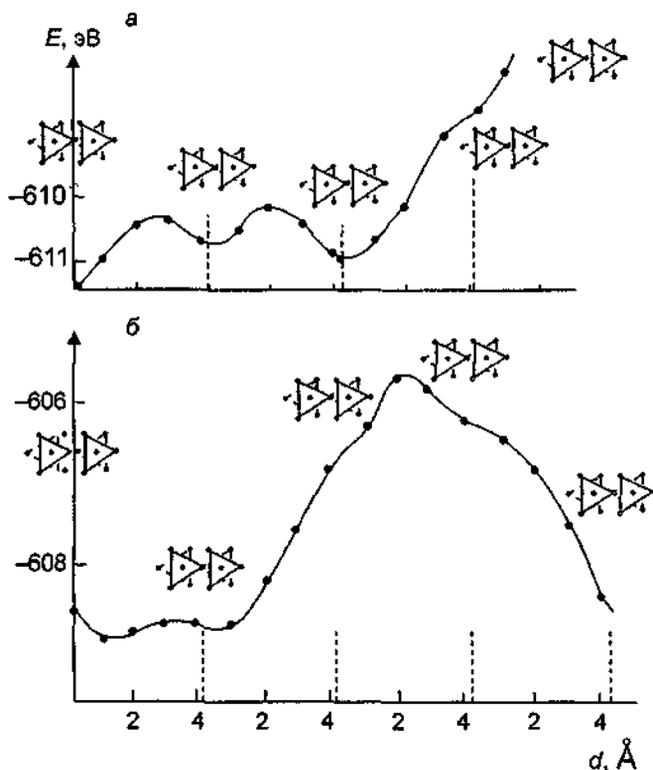


Рис. IV.4.4.9. Профили изменения потенциальной энергии при перескоке одного катиона Na^+ в двойной ячейке. Показаны разные варианты двойных ячеек: а и б (по данным [34]).

спектра, сопровождающаяся затуханием мод, связанных главным образом с деформационными колебаниями PO_4 -тетраэдров. Данные деформации обусловлены характером расположения катионов натрия в пустотах смешанного каркаса и усредняются при возникновении динамического беспорядка в натриевой подрешетке. Однако тот факт, что соответствующие моды затухают при температурах ниже температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода, позволяет предположить, что указанный процесс сопряжен с возникновением статического беспорядка в Na-подрешетке (образованием различных конфигураций, о чем шла речь выше). Переход статического беспорядка в динамический и является $\alpha \rightarrow \beta$ -переходом, который не отражается в поведении ИК-спектров.

4.4.4. $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$. Возможность образования натрий-индиевого фосфата (изоструктурно-

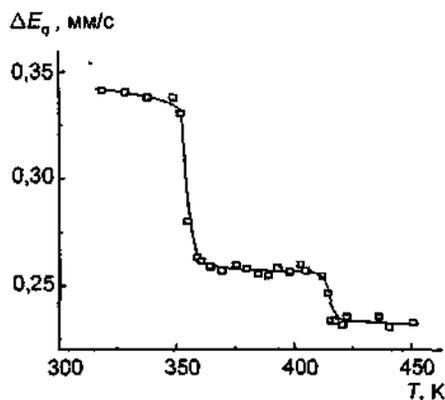


Рис. IV.4.4.10. Температурная зависимость параметра квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (по данным [40]).

го соединения с аналогичной химической формулой $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr}$) Калининым и Стефановичем ставилась под сомнение [44]. По их мнению, существует предельное значение радиуса катиона M , выше которого смешанный каркас $[\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_{12}]_{3\infty}$ существовать не может. Однако в работах [45, 46] был синтезирован $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, а авторами [47] в гидротермальных условиях были выращены монокристаллы этого соединения.

Полученные образцы имели моноклинную симметрию с пр. гр. C2/c [47] (в [46] была получена гексагональная модификация), и структура несколько отличается от структуры $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ с $\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr}$. Тем не менее имеется общее сходство в построении жесткого каркаса: в $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ два InO_6 -октаэдра с общим ребром образуют димеры In_2O_{10} , которые соединяются с PO_4 -тетраэдрами и формируют жесткий трехмерный каркас. Атомы Na занимают позиции в каналах структуры. Тетраэдры PO_4 легко разупорядочиваются с ростом температуры, на что указывают результаты анализа ИК-спектров [48].

Для Na-In -фосфата наблюдаются два фазовых перехода:



с соответствующими теплотами перехода приблизительно 8,2 и 3,6 Дж/моль·К [48].

Фазовые переходы проявляются и на температурных зависимостях проводимости, нарушая аррениусовский ход $\sigma(T)$ (рис. IV.4.4.6). Результаты изучения тепловых эффектов и транспортных процессов указывают, что при фазовых переходах происходит главным образом перестройка натриевой подсистемы.

На ход температурных кривых $\sigma(T)$ существенное влияние оказывает тепловая предыстория образца: медленное или быстрое (закалка) охлаждение от температуры синтеза (рис. IV.4.4.6). Керамика, полученная медленным охлаждением от 1300 К, имеет наилучшую проводимость, а наилучшие результаты наблюдаются для образцов, закаленных от 1300 К [48]. Низкотемпературный фазовый переход очень слабо проявляется при измерениях σ на керамическом материале, полученном закалкой от 1550 К. Эти образцы по данным ИК-спектроскопии имеют сильно разупорядоченную PO_4 -подсистему, что, в свою очередь, приводит к дополнительному разупорядочению Na^+ -подрешетки уже при комнатной температуре.

Для этого соединения можно также отметить существенную роль ориентационного разупорядочения полиэдров “жесткого” каркаса на динамику ионного транспорта (аналогично тем эффектам, которые наблюдаются, например, в Na_2SO_4 и Li_2SO_4).

В заключение рассмотрения свойств сложных фосфатов $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{In}$) проанализируем зависимости температур фазовых переходов и энергий активации проводимости от ионного радиуса M^{3+} (рис. IV.4.4.11). Качественно все зависимости одинаковы и демонстрируют минимум при $\text{M} = \text{Fe}$. Для E_{0T} и $T_{0n}^{\alpha \rightarrow \beta}$ эти минимумы вырождаются.

Еще одно интересное обобщение было сделано Калининым с соавторами [44, 49, 50]: во всех обсуждаемых материалах (а также в целом ряде других) имеется расщепление катионных позиций. Для характеристики подобного расщепления введено понятие “статистический диполь” (в рамках простейшей модели статистический диполь можно представить в виде иона, находящегося в асимметричном двухминимумном потенциале). Система статистических диполей определяет свойства $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$. При невысоких температурах атомы натрия образуют в полостях каркаса системы скомпенсированных статистических диполей антисегнетоэлектрического либо сегнетоэлектрического типа (для Na-Sc -фосфата). При нагревании статистические диполи “разрываются”, атомы Na более равномерно распределяются по пустотам каркаса и происходит фазовый переход сегнетоэлектрик (антисегнетоэлектрик) — суперионик.

4.4.5. Твердые растворы на основе $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$. Нестехиометрические фазы на основе натрий-скандиевого фосфата были получены в системах $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3\text{---Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [51, 52],

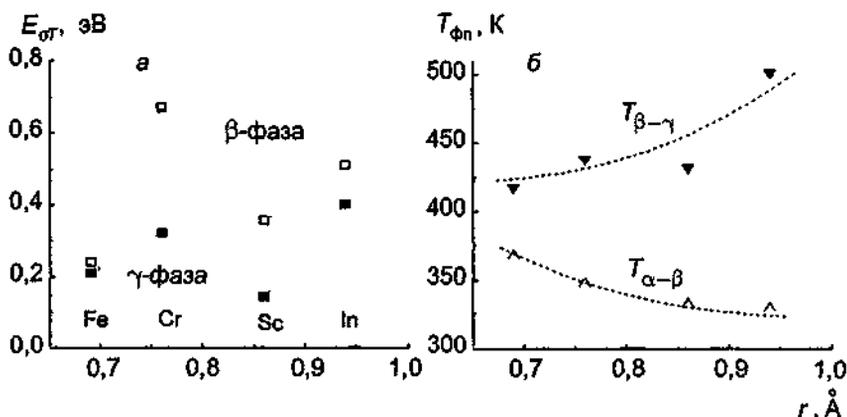


Рис. IV.4.4.11 Влияние размера катиона M на величины энергий активации проводимости β - и γ -фаз (а) и температуры фазовых переходов в ТЭЛ $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (б)

$\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ — $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [53], $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ — $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ [45]. Как отмечалось выше, структура соединений Na , Sc - и Na , Cr -фосфатов одинаковая, а другие рассматриваемые соединения имеют схожие жесткие каркасы; рентгенофазовый анализ указывает на существование непрерывной области твердых растворов $\text{Na}_3\text{Sc}_{2(1-x)}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_3$ при изменении x от 0 до 1. При $x > 0,04$ для $M' = \text{Fe}$ и $x > 0,12$ при $M' = \text{Cr}$ уже при комнатной температуре происходит повышение симметрии кристаллической структуры нестехиометрических фаз от моноклинной до ромбоэдрической, т.е. $\alpha \rightarrow \beta$ -переход. По мнению Калинина и Стефановича [51–53], при замещении $\text{Sc} \rightarrow \text{Fe}$ или Cr изменяется характер расположения катионов Na^+ в полостях каркаса, и статистические диполи от “сегнетоэлектрического” упорядочения переходят к “антисегнетоэлектрическому” упорядочению.

При малых концентрациях M' в кристаллической структуре видны моноклинные искажения.

На зависимостях $\sigma(T)$ для твердых растворов наблюдаются изломы, которые обусловлены фазовыми переходами (как и у конечных членов твердых растворов). Такое предположение подтверждено исследованием теплоемкости фазы $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ [45]: вместо двух пиков, соответствующих $\alpha \rightarrow \beta$ - и $\beta \rightarrow \gamma$ -фазовым превращениям в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, в указанном твердом растворе наблюдается только один пик при 444 К, связанный с $\beta \rightarrow \gamma$ -переходом ($\alpha \rightarrow \beta$ -переход при образовании твердого раствора либо сместился в сторону низких температур, либо оказался “подавленным”). Точки изломов линейных зависимостей ($\lg \sigma$, $1/T$) для твердых растворов $\text{Na}_3\text{Sc}_{2(1-x)}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_3$ расположены в районе температур соответствующих фазовых переходов в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

Концентрационные зависимости проводимости систем $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ — $\text{Na}_3\text{M}'_2(\text{PO}_4)_3$ показаны на рис. IV.4.4.12–IV.4.4.14. Обращают на себя внимание два факта: повышение проводимости твердых растворов при комнатной температуре и ухудшение транспортных свойств при $T > 50^\circ\text{C}$. При низких температурах улучшение проводимости однозначно связано с расширением области существования суперионной γ -фазы, в то время как при повышенных температурах падение σ связывали как с ухудшением регулярности потенциального рельефа каналов проводимости [51–53], так и с геометрией канала и влиянием сорта M' катиона на потенциальный рельеф [42].

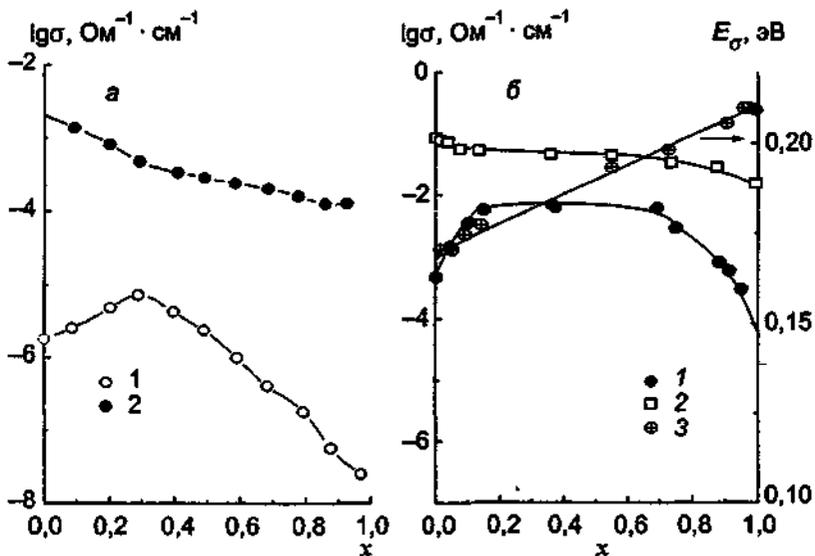


Рис IV 4 4 12 Концентрационные зависимости электрофизических параметров системы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
 а — измерения σ на низких частотах [51] 1 — $T = 20^\circ\text{C}$, 2 — $T = 180^\circ\text{C}$, б — измерения σ на частоте 15 ГГц [52] 1 — $T = 25^\circ\text{C}$, 2 — $T = 177^\circ\text{C}$, 3 — энергия активации проводимости в γ -фазе

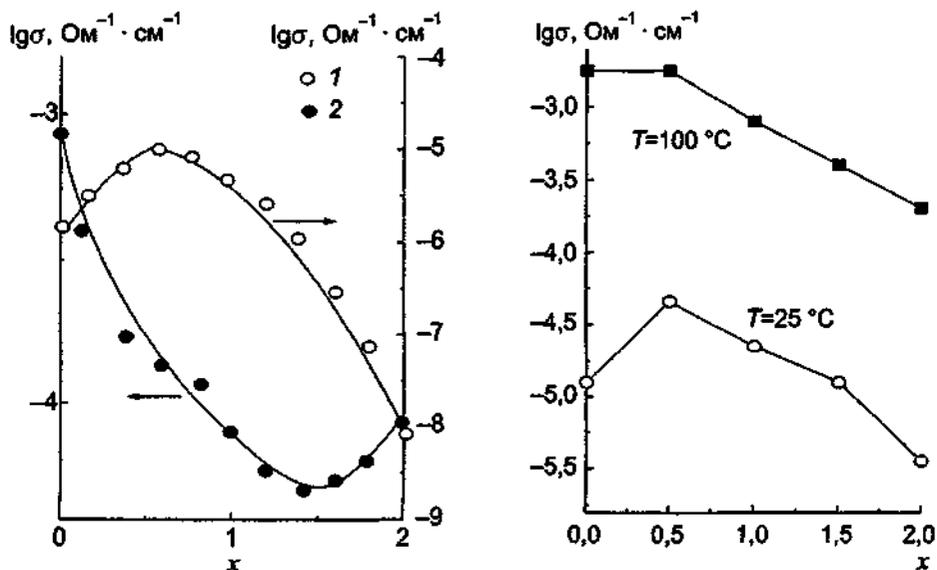


Рис IV 4 4 13 Концентрационные зависимости электропроводности системы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{Na}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_3$ измерения σ на низких частотах [56]
 1 — $T = 20^\circ\text{C}$, 2 — $T = 180^\circ\text{C}$

Рис IV 4 4 14 Концентрационные зависимости проводимости системы $\text{Na}_3\text{Sc}_{1-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ (по данным [45])

Твердые растворы на основе $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были синтезированы при замене $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$ [54]. Симметрия нестехиометрических $\text{Na}_{3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3$ фаз повышается от моноклинной до ромбоэдрической во всем изученном диапазоне $0 < x < 1$. Делма с соавторами [54, 55] на основе анализа кристаллохимических особенностей каркаса $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^{3-}$ высказали предположение, что значение параметра a ромбоэдрических фаз типа $\text{Na}_{9-2x}\text{M}_2^z(\text{PO}_4)_3$ зависит прямо пропорционально от величины радиуса катиона M и степени заселенности позиций $\text{Na}2(18e)$. Катионы Na^+ в позициях $\text{Na}1(6b)$ экранируют электростатическое отталкивание ионов кислорода октаэдров MO_6 , расположенных вдоль оси c , поэтому параметр c уменьшается с возрастанием заселенности позиций $6b$. На рис. IV.4.4.15, a экспериментальные зависимости параметров элементарной ячейки качественно подтверждают высказанное выше предположение.

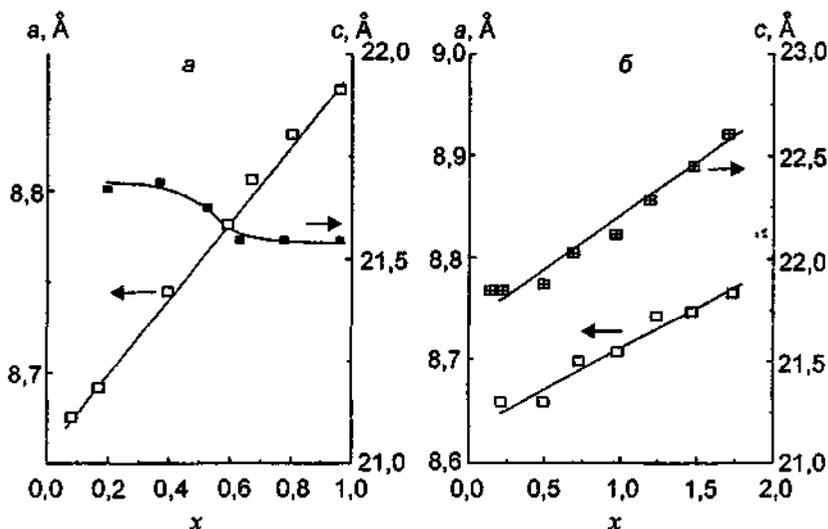


Рис. IV.4.4.15. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Na}_{3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3$ [54] (а) и $\text{Na}_{3-x}\text{Cr}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ [55] (б).

Концентрационные зависимости проводимости твердых растворов показаны на рис. IV.4.4.16, а. В области существования суперионной фазы ($T > 270^\circ\text{C}$) электропроводность нестехиометрических фаз уступает проводимости натрий-хромистого фосфата, причем при $x \approx 1$ величина σ падает почти на два порядка при 227°C . По мнению Делма [54], такое поведение проводимости связано с уменьшением доступных позиций (вакансий) в Na -подрешетке кристалла (при $x = 1$ все позиции $\text{Na}1$ и $\text{Na}2$ полностью заполнены). Однако если учитывать существование mid-Na-позиций (на что указывал Сигарев [42]), то концентрация вакансий даже для состава $\text{Na}_4\text{CrMg}(\text{PO}_4)_3$ остается достаточно высокой (60%). Поэтому более вероятно влияние стерических факторов и изменение потенциального рельефа за счет разной поляризуемости и электроотрицательности ионов хрома и магния.

Отметим также, что на зависимостях $\sigma(T)$ (для составов с $x \leq 0,20$) наблюдаются изломы, температура которых лежит в области $\alpha' \rightarrow \beta$ - и $\beta \rightarrow \gamma$ -переходов в чистом натрий-хромистом фосфате. Аномалии хода $\sigma(T)$ сопровождаются аномалиями на кривых ДТА [54], поэтому утверждение Делма [54], что все нестехиометрические фазы $\text{Na}_{3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3$ уже при

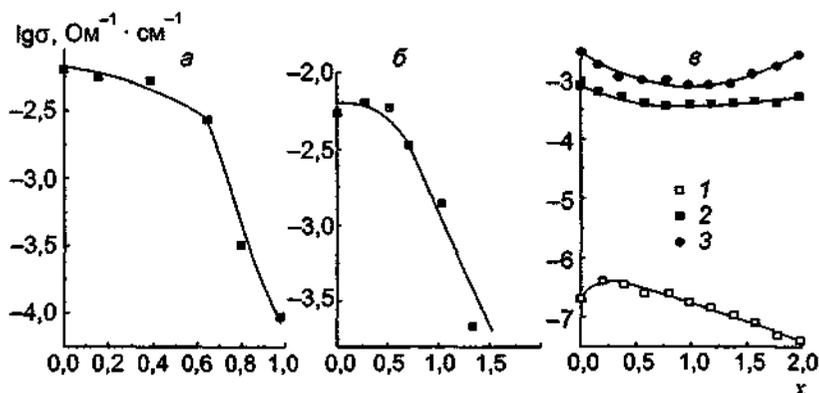


Рис IV 4 4 16 Концентрационные зависимости проводимости твердых растворов $\text{Na}_{3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3$ [54] (а), $\text{Na}_{3-x}\text{Cr}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ [55] (б) и $\text{Na}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ [56] (в)
 а — $T = 500 \text{ K}$, б — $T = 500 \text{ K}$, в 1 — $T = 20^\circ\text{C}$, 2 — $T = 180^\circ\text{C}$, 3 — $T = 300^\circ\text{C}$

комнатной температуре имеют ромбоздрическую структуру, кажется недостаточно надежно обоснованным. Вполне возможно наличие моноклинных искажений в структуре, обусловленное упорядочением катионов Na^+ в каналах проводимости; повышение температуры “снимает” упорядочение, что и проявляется на кривых $\sigma(T)$.

Модификация жесткого каркаса $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ за счет одновременного замещения Cr^{3+} и Na^+ на ионы Zr^{4+} приводит к изменению симметрии от моноклинной до ромбоздрической (пр.гр. $R\bar{3}c$) для твердых растворов $\text{Na}_{3-x}\text{Cr}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ с $x \geq 0,05$ [55]. С ростом x параметры a и c элементарной ячейки увеличиваются (рис IV.4.4.15, б).

Влияние концентрации Zr^{4+} на проводимость показано на рис. IV.4.4.16, б: видно, что σ падает вместе с уменьшением концентрации носителей заряда — ионов Na^+ . При этом следует отметить, что энергия активации проводимости остается практически неизменной: $E_{\sigma T} \approx 0,42-0,45 \text{ эВ}$ [56].

Для системы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3-\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ отмечено [56] наличие твердых растворов на основе моноклинно искаженных $\alpha\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Для составов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ с $1 \leq x \leq 1,4$ наблюдается двухфазная смесь. Отсутствие непрерывности твердых растворов в низкотемпературной области фазовой диаграммы согласуется со структурными данными [29] о различии $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ при общем подобии их строения и свойств. Концентрационные зависимости электропроводности твердых растворов приведены на рис. IV.4.4.16, в.

При комнатной температуре наблюдается максимум на зависимости $\sigma(x)$, что связано с ростом разупорядоченности Na-подрешетки при введении примесей.

В суперионной фазе обнаружен минимум на концентрационных зависимостях $\sigma(x)$, т.е. замена $\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}$ и $\text{Cr} \rightarrow \text{Fe}$ приводит к ухудшению транспортных свойств и соответствующих твердых растворов на основе конечных членов и двухфазной системы.

Отметим еще один интересный факт. при малых замещениях $\text{Cr} \rightarrow \text{Fe}$ (т.е. при больших x , $1,8 \leq x < 2$) температура $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перехода возрастает от 75°C (при $x = 2$) до 95°C ($x = 1,8$) [56] в отличие от других твердых растворов на основе $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, в которых уже незначительные замещения сопровождаются резким снижением температуры этого перехода.

Твердые растворы на основе натрий-скандиевого фосфата были получены [8] за счет создания вакансий в Sc-подрешетке с одновременным увеличением числа Na^+ -катионов. Твердые растворы $\text{Na}_{3(1-x)}\text{Sc}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ показывают лучшие электрофизические характеристики: для $x = 0,03$ проводимость возрастает примерно вдвое по сравнению с чистым Na-Sc-фосфатом. Одновременно с ростом x происходит увеличение температуры $\beta \rightarrow \gamma$ -фазового перехода, причины которого не совсем ясны.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ефремов В А, Калинин В Б // Кристаллография 1978 Т 23, № 4 С 703
- 2 Окопенок С А, Стефанович С Ю, Калинин В Б, Веневцев Ю Н // Физ тв тела 1978 Т 20, № 9 С 2846
- 3 Hong H-Y // Fast ion transport in solids / Eds P Vashita, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 431
- 4 D'Yvoire F, Pmtard-Screpel M, Bretey E // Compt Rend Acad Sci C 1980 T 290, N 10 P 185
- 5 Калинин В Б, Стефанович С Ю, Нозай А // Изв АН СССР Неорг материалы 1986 Т 22, № 1 С 107
- 6 Pmtard-Screpel M, d'Yvoire F, Remy F // C R. Acad Sci Paris 1978 T 286, N 13 P 381
- 7 Delbecq J, Marshall S A, Susman S // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 1/2 P 145
- 8 Tran Qui D, Capponi J J, Gondrand M, Joubert J C // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 305
- 9 Boehm L, Delbecq C J, Hutchinson E, Susman S // Ibid P 311
- 10 Delbecq C J, Marshall S A, Susman S // Phys Stat. Sol (b) 1981 Vol 106, N 2 P 731
- 11 Стефанович С Ю, Калинин В Б // Физ тв тела 1981 Т 23, № 11 С 3509
- 12 Атомян Л О, Букин Н Г, Коваленко В И и др // Электрохимия 1983 Т 19, № 7 С 933
- 13 Susman S, Delbecq C J, Brun T O, Prince E // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 839
- 14 Стефанович С Ю, Ефремов В А, Калинин В Б // Докл АН СССР 1980 Т 250, № 4 С 861
- 15 De la Rochere M, d'Yvoire F, Collin G e a. // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 825
- 16 Калинин В Б, Лазорьяк Б И, Стефанович С Ю // Кристаллография 1983 Т 28, № 2 P 264
- 17 Ткачев В Б, Пономарев В И, Атомян Л О // Журн структ химии 1984 Т 25, № 1 С 128
- 18 Collin G, Comes R, Boilot J-P, Colomban Ph // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 437
- 19 Collin G, Comes R, Boilot J-P, Colomban Ph // J Phys Chem Solids 1986 Vol 47, N 9 P 843
- 20 Physics of superionic conductors / Ed M B Salamon Berlin, 1979
- 21 Гусаковская И Г, Пиримова С И // Журн неорг химии 1994 Т 39, № 8 С 1281
- 22 Varj M, Perthuis H, Colomban Ph // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 845
- 23 Boilot J-P Colomban Ph // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 974
- 24 Вайткус Р А, Орлюкас А С, Калинин В Б и др // Физ тв тела 1985 Т 27, № 2 С 551
- 25 Вайткус Р А, Орлюкас А С, Калинин В Б, Печелюнайте А К // Литт физ сб 1986 Т 26, № 5 С 639
- 26 Орлюкас А С, Зубкус В Е, Вайткус Р А, Кеженис А П // Физ тв тела 1988 Т 30, № 8 С 2292
- 27 Colomban Ph, Varj M, Lucazeau G // Solid State Ionics 1981 Vol 5, pt I P 193
- 28 Волков А А, Калинин В Б, Козлов Г В, Мирзоянц Г И // Физ тв тела 1985 Т 27, № 11 С 3257
- 29 D'Yvoire F, Pmtard-Screpel M, Bretey E de la Rochere M // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 851
- 30 Генкина Е А, Калинин В Б, Максимов Б А, Голубев А М // Кристаллография 1991 Т 36, № 5 С 1126
- 31 Lucazeau G, Varj M, Soubeyroux J L e a. // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 959
- 32 Pmtard-Screpel M, d'Yvoire F, Bretey E // Studies in inorganic chemistry / Eds R Metselaar, H J M Heijligers, J Schoonman Amsterdam, 1983 Vol 3 P 215
- 33 Вайткус Р А, Орлюкас А С, Кеженис А П и др // Физ тв тела 1985 Т 27, № 4 С 1254
- 34 Varj M, Chhor K, Abello L e a. // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 432
- 35 Abello L, Chhor K, Varj M e a // J Mat. Sci 1989 Vol 24, N 9 P 3380
- 36 Vocquet J F, Varj M, Lucazeau G, Mariotto G // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 411
- 37 Лазорьяк Б И, Орлюкас С Ю, Азиев Р Г // Журн неорг химии 1988 Т 33, № 2 С 453
- 38 Pmtard-Screpel M, d'Yvoire F, Remy F // Compt. Rend Acad Sci C 1978 T 286 P 381
- 39 Вайткус Р А, Кеженис А П, Микученис В Ф и др // Физ тв тела 1984 Т 26, № 9 С 2871
- 40 Lyubutun I S, Melnikov O K, Sigaryov S E, Terziev V G // Solid State Ionics 1988 Vol 31, N 3 P 197
- 41 Tarte P, Rulmont A, Liegeois-Dugckaerts M e a. // Solid State Ionics 1990 Vol 42, N 3/4 P 177
- 42 Сигарев С Е // Кристаллография 1992 Т 38, № 3 С 203
- 43 Varj M, Lucazeau G, Delmas C // J Solid State Chem 1992 Vol 104 P 141
- 44 Калинин В Б, Стефанович С Ю // Катюнная подвижность в ортофосфатах // Итоги науки и техники Сер Химия твердого тела М, 1992 Т 8
- 45 Иванов-Шуц А К, Сигарев С Е // Физ тв тела 1986 Т 28, № 11 С 3528
- 46 Winand J M, Rulmont A, Tarte P // J Mat. Sci 1990 Vol 25 P 4008

- 47 Lu K-H, Ye Y // J Solid State Chem 1997 Vol 131, N 1 P 131
 48 Sigaryov S E, Vasiliev A B // J Phys Chem Solids 1991 Vol 52, N 3 P 467
 49 Калинин В Б, Голубев А М // Кристаллография 1990 Т 35, № 6 С 1472.
 50 Калинин В Б // Изв АН СССР Неорг материалы 1990 Т 26, № 11 С 2229
 51 Ногай А, Калинин В Б, Стефанович С Ю, Венецьева Ю Н // Журн неорг химии 1985 Т 30, № 11 С 2939
 52 Вайткус Р А, Калинин В Б, Орлюкас А С // Журн неорг химии 1988 Т 33, № 5 С 1283
 53 Ногай А, Калинин В Б, Стефанович С Ю и др // Журн неорг химии 1986 Т 31, № 1 С 181
 54 Delmas C, Cherkaoui F, Hagenmuller P // Mat Res Bull 1986 Vol 21, N 4 P 469
 55 Delmas C, Viala J-C, Olazcuaga R e a // Mat Res Bull 1981 Vol 16, N 1 P 83
 56 Ногай А, Калинин В Б, Стефанович С Ю, Газулин В В // Журн неорг химии 1988 Т 33, № 3 С 747

4.5. Другие материалы со структурой типа NASICON

Среди соединений со структурой NASICON можно выделить [1–5] группу твердых растворов типа $\text{Na}_2(\text{La}, \text{M}^{3+})\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Al}, \text{Cr}$), для которых соотношение $[\text{Na}]/[\text{вакансия}] = 2$. Эти материалы были получены Бираппой с соавторами [3, 4] в виде как керамики, так и монокристаллов.

Для получения монокристаллов $\text{Na}_2(\text{La}, \text{M})\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ были применены различные методы: твердофазный синтез, рост из водных растворов и гидротермальная кристаллизация. В первом случае происходил отжиг смеси Na_2CO_3 , La_2O_3 , M_2O_3 , ZrOCl_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при 900°C в течение 24–40 ч. Рост кристаллов из 85%-ного раствора ортофосфорной кислоты, в котором были растворены соответствующие оксиды, проходил в платиновом тигле при нагревании от 500 до 600°C со скоростью 5 град./ч, поскольку фосфаты имеют отрицательный температурный коэффициент растворимости. Выращенные кристаллы имели размеры $0,3$ – $0,5$ мм. При использовании гидротермального метода исходные материалы (оксиды M , La , Zr) помещали в тефлоновый или платиновый контейнер, в который заливалась 85%-ная ортофосфорная кислота. При медленном повышении температуры (до 300 – 600°C) происходила спонтанная кристаллизация. Качество гидротермальных кристаллов было наилучшим среди кристаллов, полученных тремя способами. Аналогичными методами были выращены кристаллы $\text{NaNi}_2\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$.

Электропроводность лучших образцов достигает величины около 10^{-2} $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 300°C (рис. IV.4.5.1) [4, 6]. Обращает на себя внимание сильная зависимость энергии активации от состава: от $0,14$ эВ для $\text{Na}_2(\text{La}, \text{Cr})\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ до $0,27$ эВ для $\text{Na}_2(\text{La}, \text{Co})\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$. Структурный фазовый переход в $\text{Na}_2(\text{La}, \text{Al})\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ был изучен методом аннигиляции позитронов [7].

Аналогичные результаты были получены и для $\text{NaNi}_2\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ [8].

Гафниевый аналог системы циркониевого NASICON, $\text{Na}_{1+x}\text{Hf}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($1,4 \leq x \leq 2,8$), был изучен Фогелем с соавторами [9] (рис. IV.4.5.2). Наибольшая проводимость $\sigma(250^\circ\text{C}) = 1,7 \cdot 10^{-1}$ $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ с энергией активации $0,19$ эВ (при $T > 250^\circ\text{C}$). Гидротермальная кристаллизация и кристаллическая структура ионного проводника $\text{Na}_4\text{Hf}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ были исследованы Илюшиным и Демьянец [10]. Ими же был получен германиевый аналог $\text{Na}_4\text{Hf}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и определено его строение [11].

Из анализа кристаллической структуры NASICON следует, что в образовании каналов проводимости участвуют фосфатные PO_4^{4-} -тетраэдры. С целью изменения “размеров” каналов Хагенмюллер с сотр. [12] предпринял попытку замены PO_4 -тетраэдров на AsO_4 -группы с одновременным частичным замещением $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Твердые растворы с хромом и индием не образуются, а для нестехиометрических фаз $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x(\text{AsO}_4)_3$ ромбоэдрическая структура NASICON сохраняется при $0 \leq x \leq 0,45$. Максимальная проводимость наблюдается при $x = 0,45$ и составляет около $3 \cdot 10^{-3}$ $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (при 500 K); энергия активации для

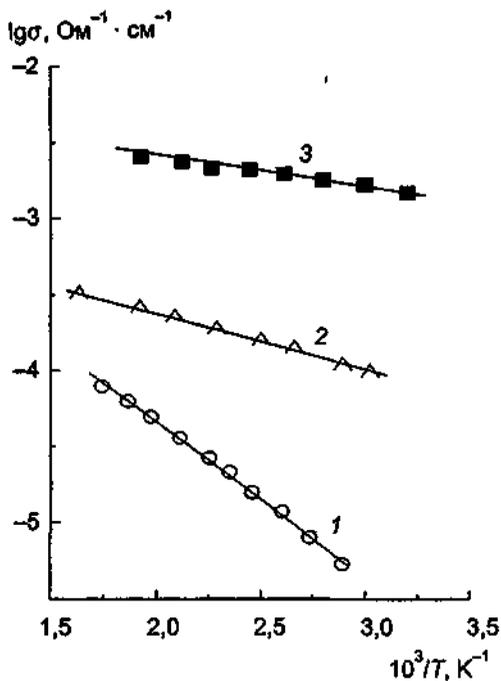


Рис IV 451 Температурные зависимости проводимости кристаллов $\text{NaNi}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (1) [8], $\text{Na}_2(\text{La}, \text{Co})\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (2) [4], $\text{Na}_2(\text{La}, \text{Cr})\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (3) [4]

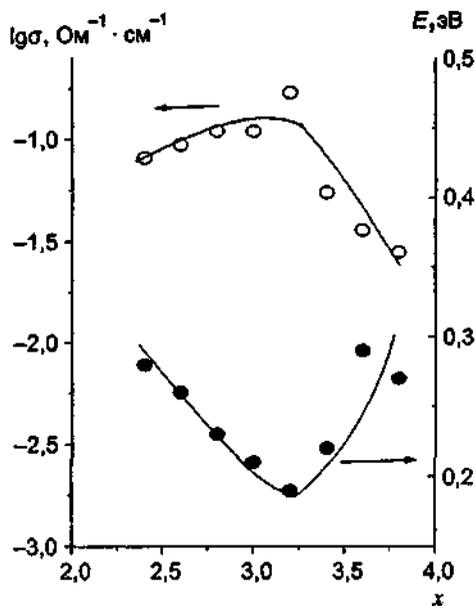


Рис IV 452 Концентрационные зависимости проводимости и энергии активации твердых растворов $\text{Na}_{1+x}\text{Hf}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (по данным [9])

всех составов почти неизменна и равна приблизительно 0,42 эВ, т.е. увеличение проводимости твердых растворов связано исключительно с возрастанием концентрации носителей заряда Na^+ .

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Byrappa K, Kulkarni A B, Gopalakrishna G S // J Less-Common Metals 1985 Vol 111, N 1 P 359
- 2 Byrappa K, Gopalakrishna G S, Venkatachalapathy V, Puttaraaj B // J Mat Sci 1985 Vol 20, N 4 P 1419
- 3 Byrappa K, Gopalakrishna G S, Viswanathiah M N e a // J Mat. Sci Lett 1985 Vol 4, N 5 P 565
- 4 Byrappa K, Gopalakrishna G S, Kulkarni A B // J Mat. Sci Lett 1986 Vol 5, N 4 P 408
- 5 Byrappa K, Shashidhara Prasad J, Srikantswamy S, Gopalakrishna G S // J Mat. Sci Lett 1986 Vol 5, N 11 P 1104
- 6 Byrappa K, Gopalakrishna G S, Kulkarni A B, Desai N B // J Less-Common Metals 1988 Vol 138, N 1 P 1
- 7 Screepad H R, Screeeramalu V, Chandrashekara A, Gopal S // Phys Stat Sol (a) 1990 Vol 120a, N 2 P 411
- 8 Byrappa K, Gopalakrishna G S, Kulkarni A B // J Mat. Sci Lett 1986 Vol 5, N 5 P 519
- 9 Vogel E M, Cava R. J, Rietman E // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 1 P 1
- 10 Илюшин Г. Д., Демьянец Л. Н., Халиков Р. А // Уязв АН СССР Неорг материалы 1988 Т 24, № 12 С 2019
- 11 Илюшин Г. Д., Демьянец Л. Н., Вистинь Л. Л // Докл АН СССР 1985 Т 285, № 3 С 622
- 12 Zahir M, Olazcuaga R, Hagenmuller P // Mat. Lett. 1984 Vol 2, N 3 P 234

4.6. Na_3PO_4 и твердые электролиты на его основе

Ортофосфат натрия Na_3PO_4 имеет три различные полиморфные модификации: существующая при комнатной температуре тетрагональная α -фаза (пр. гр. $P4_2c$ [1]) при 320°C переходит в кубическую γ -модификацию (пр. гр. $F432$ [2] или $Fm3m$ [3,4]). Кубические фазы характеризуются сильным разупорядочением атомов кислорода, что связано, по-видимому, с торсионным вращением тетраэдрических PO_4 -групп. Кроме этого, в модификации $F432$ разупорядочены также атомы Na, а для кристалла с пр. гр. $Fm3m$ свойственно разупорядочение атомов фосфора.

Монокристаллы Na_3PO_4 были выращены [5, 6] раствор-расплавным методом в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}-\text{V}_2\text{O}_5$. Кристаллизация осуществлялась при температуре $950-750^\circ\text{C}$ в платиновом тигле. Полученные монокристаллы кубической формы (размером в несколько миллиметров) отличаются низкой стабильностью и разрушаются на воздухе в течение нескольких дней. Рентгеноспектральный элементный анализ свидетельствует о наличии в синтезированном веществе примеси ванадия на уровне $0,1-0,5\%$. Возможно, именно внедрение V привело к стабилизации высокотемпературной кубической ($F432$) модификации супер-ионного кристалла вплоть до комнатной температуры. Ионы Na^+ занимают два типа позиций с заселенностью $0,04$ и $0,08$ для $\text{Na}1$ и $\text{Na}2$ соответственно [6].

Высокотемпературная модификация с пр. гр. $Fm3m$ относится к типу антифлюорита [4], т.е. химическая формула может быть записана как $\text{Na}^{\text{int}}[\text{Na}_2\text{PO}_4]$. Выражение в квадратных скобках описывает структуру антифлюорита с ионами Na^+ , которые занимают 8с-позиции, и "сложными анионами" PO_4^{3-} , находящимися в вершинах и центре куба. Избыточные катионы натрия, Na^{int} , занимают междоузельные 4b-позиции.

Ионная проводимость была измерена [5] вдоль разных кристаллографических направлений: величина σ для ориентированных и неориентированных образцов в пределах ошибки измерений совпадала. На рис. IV.4.6.1 показаны результаты исследований: видно, что проводимость монокристаллов выше, чем для керамических образцов [6-9] (за исключением данных [13]), и составляет $\sigma \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C . Скачок электропроводности, наблюдающийся для поликристаллических образцов при $300-330^\circ\text{C}$, для монокристаллов отсутствует, а изменение энергии активации проводимости происходит при $T \sim 270^\circ\text{C}$.

В ортофосфате натрия возможно осуществление целого ряда гомо- и гетеровалентных замещений. Области возникающих твердых растворов довольно широки, а в случае иновалентных замещений возникает большая концентрация натриевых вакансий.

Нестехиометрические фазы $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Sr}$) со структурой $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ были изучены Ирвином и Вестом [10]. Кубическая фаза сохраняется до комнатных температур для $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$, в то время как для $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ она переходит в упорядоченную тетрагональную форму при $T < 270^\circ\text{C}$. Концентрационные зависимости проводимости γ -твердых растворов $\text{Na}_{3-x}\text{M}_{x/2}\text{PO}_4$ показаны на рис. IV.4.6.2. Максимальные значения σ наблюдаются в образцах с $x=0,1-0,2$ и составляют $(1,5-4) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C ; энергии активации $E_{\sigma T}$ (в высокотемпературной области, $T > 270^\circ\text{C}$) варьируются от $0,46$ ($\text{M} = \text{Ca}; x = 0,12$) до $0,58$ эВ ($\text{M} = \text{Zn}; x = 0,25$).

При замещении $\text{Na} \rightarrow \text{Al}$ кубические твердые растворы $\text{Na}_{3-x}\text{Al}_x\text{PO}_4$ образуются при $x \geq 0,02$ [11]. Структурные исследования указывают [3, 11, 12], что примерно 20% вакансий атомов натрия располагаются в 8с-позициях и 80% — в 4b-позициях. Концентрационная зависимость $\sigma(x)$ имеет [13] довольно сложный вид (рис. IV.4.6.2), связанный, возможно с недостаточно контролируемым составом образцов с малым содержанием примеси, что значительно увеличило проводимость номинально "чистого" Na_3PO_4 (более чем на порядок выше по сравнению с данными других авторов).

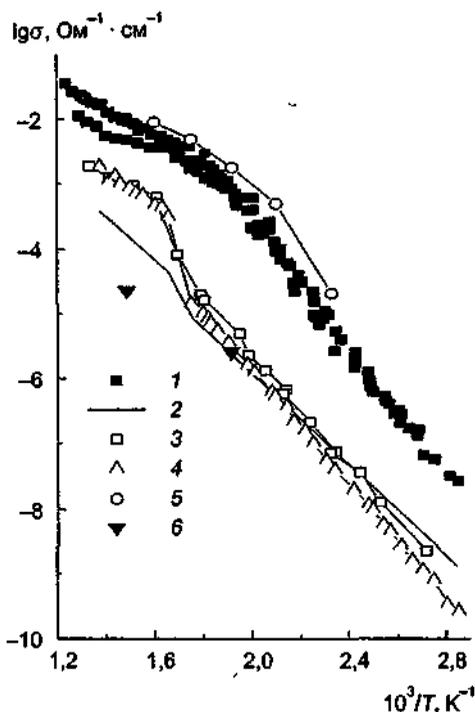


Рис IV 4 6 1 Температурная зависимость проводимости Na_3PO_4

1 — монокристалл (по разным направлениям) (по данным [5]), 2–5 — керамика (по данным [7, 8, 13]), 6 — электронная составляющая, монокристалл (по данным [5])

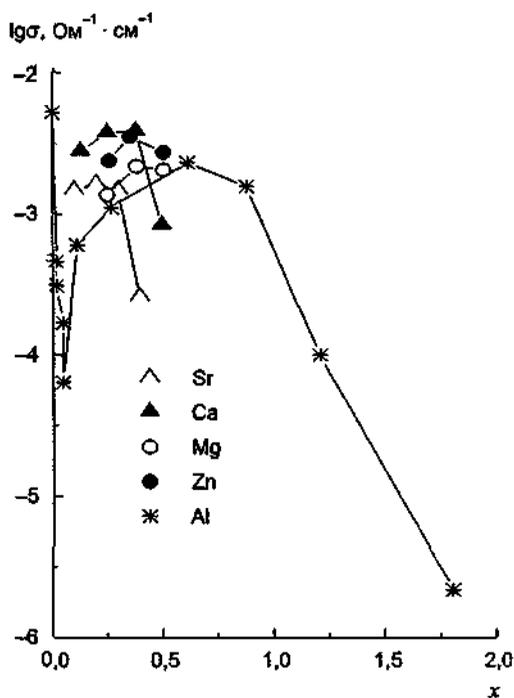


Рис IV 4 6 2 Концентрационные зависимости ионной проводимости твердых растворов $\text{Na}_{3-x}\text{M}_{x/2}\text{PO}_4$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) [10], $\text{Na}_{3-x}\text{Al}_{x/3}\text{PO}_4$ [11] при $T = 300^\circ\text{C}$

Твердые растворы с четырехвалентными катионами образуются при замещении $4\text{Na}^+ \rightarrow \text{M}^{4+}$. Предполагается [9], что M^{4+} занимает место одного иона Na^+ и создает три вакансии, а PO_4 -тетраэдры остаются неизменными. Из анализа фазовых диаграмм следует [9], что при 1000°C твердые растворы $\text{Na}_{3-x}\text{M}_{x/4}^{4+}\text{PO}_4$ существуют в следующих границах: Ti, $0 < x < 0,75$; Sn, $0 < x < 0,39$; Hf, $0 < x < 0,68$; Zr, $0 < x < 0,75$; Ce, $0 < x < 0,20$; Th, $0 < x < 0,39$ (при понижении температуры до 300°C области существования сужаются). Интересно отметить, что проводимость твердых растворов $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{M}^{4+}$ практически не зависит от типа замещающего катиона и линейно возрастает с увеличением концентрации допанта (рис. IV.4.6.3). Лучшее всего изучена система $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ [14–18], в которой при низких температурах возникают новые упорядоченные фазы $\text{Na}_{5-4x}\text{Zr}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$ ($0,04 < x < 0,15$).

Наконец, возможно образование твердых растворов с одновременным замещением натрия и фосфора по схеме



Наиболее подробно изучена квазибинарная система $\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$ [19–22]. Высокотемпературная γ -фаза стабилизируется уже при малых добавках Na_2SO_4 , и твердые растворы $\text{Na}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$ существуют в интервале $0 < x < 0,7$ (при высоких температурах). В области $0,33 < x < 0,57$ кубическая фаза стабильна при всех температурах. Для систем $\text{Na}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{M}_x^{6+}\text{O}_4$ области существования твердых растворов составляют: Se, $0 < x < 0,55$, Mo, $0 < x < 0,30$; W,

$0 < x < 0,25$ [19, 21]. Температурные зависимости проводимости для всех четырех систем имеют один и тот же плавный S-образный вид, для которого характерны три линейных участка (в аррениусовских координатах). Высокотемпературный линейный участок наблюдается при температурах выше $250-300^{\circ}\text{C}$, т.е. в области существования кубической γ -фазы чистого ортофосфата натрия. Проводимость γ -твердых растворов линейно увеличивается с ростом концентрации допанта, как показано на рис. IV.4.6.3.

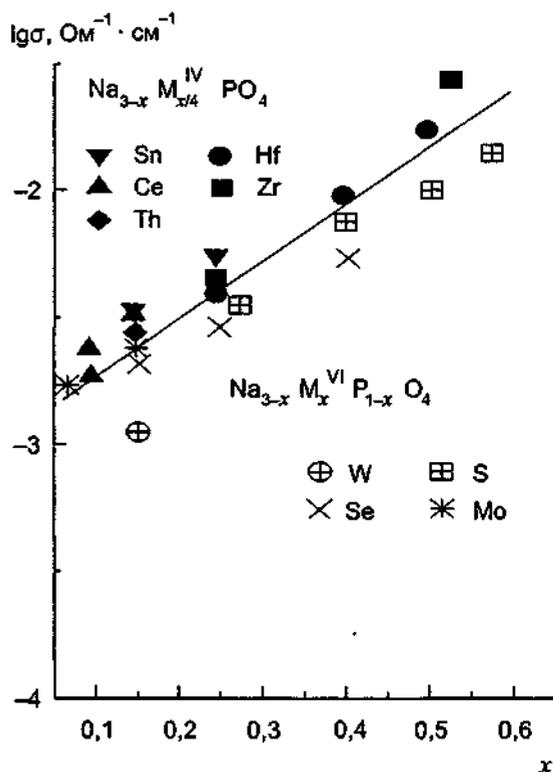


Рис IV 4 6 3 Концентрационные зависимости проводимости твердых растворов Na_3PO_4 M при $T = 300^{\circ}\text{C}$ (по данным [9])

Монокристаллы $\text{Na}_{5+x}\text{Zr}(\text{P}_{3-x}\text{Si}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0,3$ и $0,5$) были изучены в работах Боило с соавторами [23, 24].

В таблице приведены сравнительные данные твердых растворов с разными типами замещений. Наихудшие транспортные характеристики отмечены для систем с двухвалентными ионами-заместителями, что связано, по мнению Веста с соавторами [10], с наименьшей концентрацией натриевых вакансий, а также с образованием в твердых растворах комплексов из M-катионов (с эффективным зарядом +1) и вакансий. Четырехвалентные катионы, имеющие большой эффективный заряд и поляризующее действие, становятся частью ковалентного жесткого каркаса и не играют роль эффективных ловушек заряженных подвижных катионных вакансий. Возможно, что M^{4+} -катионы небольшого размера (например, Si^{4+} [25]), сразу занимают места фосфора. Шестивалентные катионы-заместители являются частью жесткого каркаса и размещаются на позициях P и, следовательно, не препятствуют ионному переносу.

Характеристики систем $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{M}$ [10]

Система	X_{max}	$\sigma_{\text{max}}(300^\circ\text{C}),$ $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$E_{\sigma T},$ эВ (для $x = 0,5$)	Заселенность Na^+ -позиции		
				Na	Допант	Na-вакансии
$\text{Na}_{3-x}\text{Mg}_{x/2}\text{PO}_4$	0,55	$2,3 \cdot 10^{-1}$ (при $x = 0,40$)	0,65	$3-x$	$x/2$	$x/2$
$\text{Na}_{3-x}\text{Zr}_{x/4}\text{PO}_4$	0,60	$2,5 \cdot 10^{-2}$ (при $x = 0,53$)	0,38	$3-x$	$x/4$	$3x/4$
$\text{Na}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$	0,60	$1,2 \cdot 10^{-2}$ (при $x = 0,60$)	0,42	$3-x$	0	x

Укажем на высокопроводящие составы, найденные в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—Na}_6\text{P}_2\text{B}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Na}_8\text{P}_4\text{B}_2\text{O}_{17}$ имеют $\sigma \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 300°C [26].

Гомовалентное замещение $\text{Na} \rightarrow \text{Ag}$ позволило получить [27] двойной ортофосфат натрия и серебра Na_2AgPO_4 с проводимостью $1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 250°C . При $T \approx 290^\circ\text{C}$ Na_2AgPO_4 испытывает фазовый переход, который сопровождается изменением энергии активации электропроводности: от 0,26 эВ в высокотемпературной области до 0,36 эВ в низкотемпературной. Возможно, в двойном ортофосфате в транспортных процессах принимают участие одновременно катионы натрия и серебра.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Lissel E, Jansen M, Will G // Z Kristallogr 1990 Bd 192, N 2 S 233
- 2 Wiench D M, Jansen M // Z Anorg Allg Chem 1980 Bd 461, N 1 S 101
- 3 Newsam J M, Cheetham A K, Tofield B C // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 435
- 4 Newsam J M, Cheetham A K, Tofield B C // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 5/6 P 377
- 5 Белик А Г, Быков А Б, Голубев А М, Иванов-Шипиц А К и др // Кристаллография 2000 Т 45, № 6 С 975
- 6 Ivanov-Schitz A K, Golubev A M // 11th Intern conf Solid State Ionics Abstracts C66 Honolulu, 1997 P 126
- 7 Brice J-F, Maydi B, Kessler H // Mat Res Bull 1982 Vol 17, N 2 P 143
- 8 Irvine J T, West A R // J Solid State Chem 1987 Vol 69, N 1 P 126
- 9 Irvine J T, West A R // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 214
- 10 Irvine J T, West A R // Solid State Ionics 1989 Vol 37, N 1 P 73
- 11 Newsam J M, Cheetham A K, Tofield B C // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 5/6 P 395
- 12 Dollase W A, Merwin L H, Sebold A // J Solid State Chem 1989 Vol 83, N 1 P 140
- 13 Hooper A, McGeehin P, Harrison K T, Tofield B C // J Solid State Chem 1978 Vol 24, N 3/4 P 265
- 14 Milne S J, West A R // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 865
- 15 Milne S J, West A R // Mat Res Bull 1984 Vol 19, N 6 P 705
- 16 Milne S J, West A R // J Solid State Chem 1985 Vol 57, N 2 P 166
- 17 Milne S J, Gard J A, West A R // Mat Res Bull 1985 Vol 20, N 5 P 557
- 18 Wiench D M, Jansen M // Z Anorg Allg Chem 1982 Bd 486, N 3 S 57
- 19 Boilot J P, Collin G, Comüs R // J Solid State Chem 1983 Vol 50, N 1 P 91
- 20 Hruschka H, Lissel E, Jansen M // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 159
- 21 Irvine J T, West A R // Mat Res Bull 1987 Vol 22, N 8 P 1047
- 22 Maydi B, Brice J-F, Kessler H // Mat. Res Bull 1984 Vol 19, N 12 P 1599
- 23 Boilot J P, Collin G, Comüs R // Solid State Commun 1983 Vol 45, N 3 P 231
- 24 Boilot J P, Collin G, Comüs R // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 829
- 25 Reau J M, Olazcuaga R, Moali J e a // Mat Res Bull 1978 Vol 13, N 3 P 245
- 26 Eichinger G, Denblen G // Mat Res Bull 1980 Vol 15, N 9 P 1263
- 27 Соколова И Д, Ганина Н В, Маркина И Б, Шарпатая Г А // Изв АН СССР Неорг материалы 1980 Т 16, № 8 С 1500

4.7. Суперионные проводники семейства $\text{Na}_{8-z-y+x}\text{M}^{z+}\text{P}_2\text{O}_{9-y+x}\text{F}_{1-x}$ ($\text{M} = \text{Ti, Fe, Al, Cr, Ga, Ca}$)

При исследовании различных натриевых фосфатов Такахаси с сотр. [1] обнаружили ионную проводимость в $\text{Na}_6\text{CaP}_2\text{O}_9$, а Мацаюки с соавторами [2] синтезировали СИП $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$. Эти материалы относятся к семейству $\text{Na}_{8-z-y+x}\text{M}^{z+}\text{P}_2\text{O}_{9-y+x}\text{F}_{1-x}$ ($\text{M} = \text{Ti, Fe, Al, Cr, Ga, Ca}$; z — валентность M^{z+} -катиона; $0 \leq x, y \leq 1$); ниже будут рассмотрены физико-химические характеристики отдельных членов этой группы.

4.7.1. $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ ($z = 4, x = y = 1$). Монокристаллы двойных фосфатов Na, Fe, Na, Ti были синтезированы в Институте кристаллографии РАН Тимофеевой и Мельниковым [3, 4] из флюсов на основе ванадатов щелочных металлов. Кристаллы Na, Ti -фосфатов получены в системах на основе $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{V}_2\text{O}_5$; в качестве исходных материалов бралась смесь $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и TiO_2 . Расплав охлаждали от максимальной температуры до температуры насыщения со скоростью 5–10 град./ч, затем скорость понижали до 0,1–0,2 град./ч; размер кристаллов — до $3 \times 5 \times 6 \text{ мм}^3$, концентрация растворенного вещества в исходном составе — около 20%.

Температурные зависимости проводимости монокристаллов и керамики $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ (NTP) представлены на рис. IV.4.7.1 [5–8]. Как из него видно, ход графиков $\sigma(T)$ керамиче-

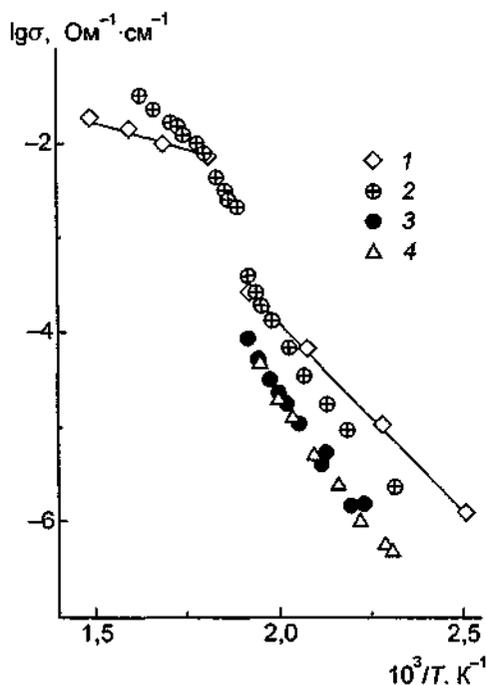


Рис. IV.4.7.1. Температурные зависимости проводимости $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$.

1 — керамика (по данным [5]), 2–4 — монокристалл (по данным [7]): 2 — $\sigma \parallel$ оси c , 3 — $\sigma \parallel$ оси a , 4 — $\sigma \parallel$ оси b

ских образцов в интервалах температуры $520 < T < 560 \text{ К}$ описывается уравнениями Аррениуса—Френкеля:

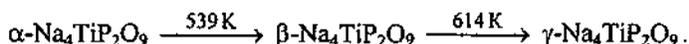
$$\sigma(T) = 3,4 \cdot 10^6 \exp(-0,8/kT), \quad T < 520 \text{ К};$$

$$\sigma(T) = 2,6 \cdot 10^3 \exp(-0,31/kT), \quad T > 560 \text{ К}.$$

В области температур 520–560 К ионная проводимость $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ резко возрастает более чем на порядок величины.

Для монокристаллов NTP ионная проводимость максимальна вдоль оси c . В низкотемпературной области значения энергий активации проводимости вдоль трех кристаллографических направлений примерно одинаковы ($E_{\sigma T} \sim 1$ эВ), а это означает, что ионам приходится преодолевать одинаковый потенциальный барьер. В области $T \approx 535$ К, где наблюдается переход в суперионную фазу, происходит растрескивание образцов, потому экспериментальные данные по измерению σ вдоль оси c носят качественный характер.

На кривых ДСК монокристаллов натрий-титан-фосфата при температуре 539 К (с тепловым эффектом около 10 кДж/моль·К) и в области 601–626 К (с тепловым эффектом приблизительно 0,7 Дж/моль·К) регистрируются пики, которые соответствуют изменению теплоемкости образца [9]. Температурный гистерезис при нагреве и охлаждении кристалла для первого пика — порядка 12 К и для второго — 7 К, что наряду с заметным тепловым эффектом по данным ДТА указывает на возможность существования в кристалле фазовых переходов 1-го рода:



Необходимо указать, что в ходе рассматриваемого фазового превращения в натрий-титан-фосфате спонтанные напряжения приводят к разрушению монокристаллических образцов. Именно вследствие указанного явления не удается исследовать температурную зависимость ионной проводимости монокристалла $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ в области $T > 530$ К (см. рис. IV.4.7.1).

Существование в кристалле механических напряжений может обуславливать доменную структуру образца, которая наблюдается [9] при исследовании $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ в поляризованном свете: изученный образец состоит из чередующихся доменов, обладающих различной кристаллографической ориентацией по отношению к падающему пучку света. В высокотемпературной β -фазе доменная структура отсутствует.

Для дополнительного изучения особенностей перехода в высокопроводящее состояние были привлечены результаты рамановского рассеяния света [10]. Рамановские спектры натрий-титан-фосфата были получены в области температур от 290 до 670 К. При 290 К в спектре КР регистрируется 28 полос (аналогичные спектры наблюдали и в [11]). Наиболее интенсивной линией спектра во всем использованном диапазоне температур является полоса 690 см^{-1} , которую можно соотнести с колебательными возбуждениями TiO_6 -октаэдров.

В пользу сделанного предположения служит существенное изменение только этой полосы (690 см^{-1}) в образцах с частичным замещением Ti на V (около 10%), а также наличие линии 690 см^{-1} в кристаллах NaTiOPO_4 [11].

С ростом температуры в спектрах КР $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ наблюдается уширение всех полос, и фазовый переход из α - в β -модификацию не приводит к значительной перестройке спектра. Учитывая, что регистрируемые с помощью данной методики линии в основном обусловлены колебаниями атомов с сильной ковалентной связью (Ti, P, O), можно предположить, что в процессе указанного фазового превращения кардинального изменения атомного строения кристалла не происходит.

Вместе с тем необходимо отметить, что резкое возрастание фона в низкочастотной области (менее 300 см^{-1}) при $T > 540$ К может быть связано с разупорядочением катионов натрия в суперионной фазе. Наиболее заметные изменения в области $\alpha \leftrightarrow \beta$ -фазового перехода претерпевает полоса 690 см^{-1} . На рис. IV.4.7.2 показана температурная зависимость ширины (Γ) указанной линии; видно, что в окрестности температуры фазового превращения наблюдается резкое изменение значения Γ . Обнаруженное аномальное поведение данной линии

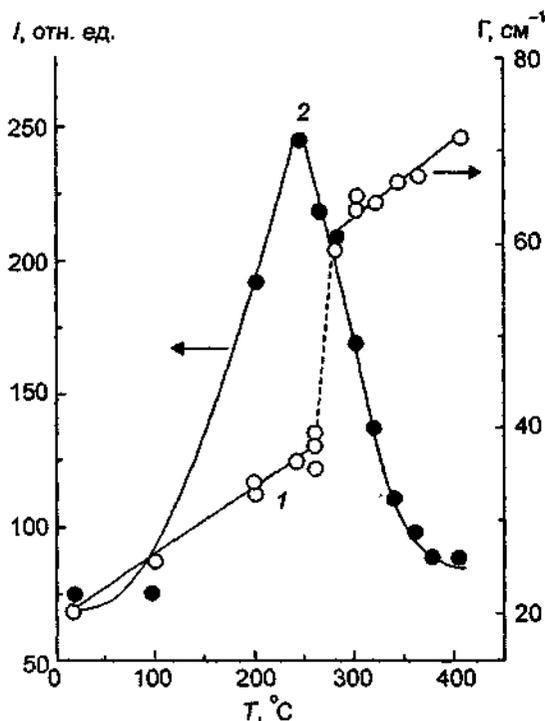


Рис. IV.4.7.2. Температурные зависимости ширины линии 690 см^{-1} (1) и интенсивности линии 145 см^{-1} (2) спектров КР кристалла $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ (по данным [10]).

может быть вызвано, в частности, возникновением вблизи $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ -колебания с низкой частотой (мягкой моды).

Кроме отмеченных особенностей поведения КР-спектров обращает на себя внимание аномальное поведение интенсивности (I) полосы 145 см^{-1} : в области $T < T_{\alpha \rightarrow \beta}$ интенсивность возрастает с увеличением температуры, а при $T > T_{\alpha \rightarrow \beta}$ — падает (рис. IV.4.7.2). Как отмечалось в [12, 13], немонотонное поведение интенсивности линий в спектрах рассеяния (наблюдаемое также для ТЭЛ с проводимостью по ионам кислорода [12, 13]) обусловлено теми же процессами, что и поведение времени спин-решеточной релаксации T_1 в экспериментах по ЯМР, т.е. максимум на кривых $I(T)$ отвечает условию, когда характеристическая скорость релаксационного процесса становится сравнимой с возбуждающей частотой. В этом случае частота $\nu = 145\text{ см}^{-1}$ соответствует характеристической частоте перескока около $4,3 \cdot 10^{12}\text{ Гц}$ и величине проводимости приблизительно $10^{-3}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что качественно согласуется с экспериментом.

Как известно, эффект аномально высокой ионной проводимости во многих случаях связан с особым атомным строением кристалла, когда одна из подрешеток является разупорядоченной.

Несмотря на различие химического состава, СИП семейства $\text{Na}_{8-y-x}\text{M}^{2+}\text{P}_2\text{O}_9\text{F}_{1-x}$ имеют практически одинаковую структуру во всех полиморфных модификациях. Структура кристаллов характеризуется наличием $\{\text{M}_2[\text{PO}_4]_4\text{O}_2\}$ единиц, составленных из $[\text{MO}_6]$ -октаэдров и $[\text{PO}_4]$ -тетраэдров [14] (рис. IV.4.7.3). Эти единицы образуют бесконечные, вытянутые вдоль оси c , линейные радикалы (цепи) $\{\text{M}_2[\text{PO}_4]_4\text{O}_2\}_\infty$. Пространство между такими основными радикалами структуры занимают атомы натрия. В элементарной ячейке находится 6 ионов Na^+ , четыре из которых ($\text{Na3}—\text{Na6}$) располагаются в каналах структуры, а два ($\text{Na1}, \text{Na2}$) — в структурных пустотах.

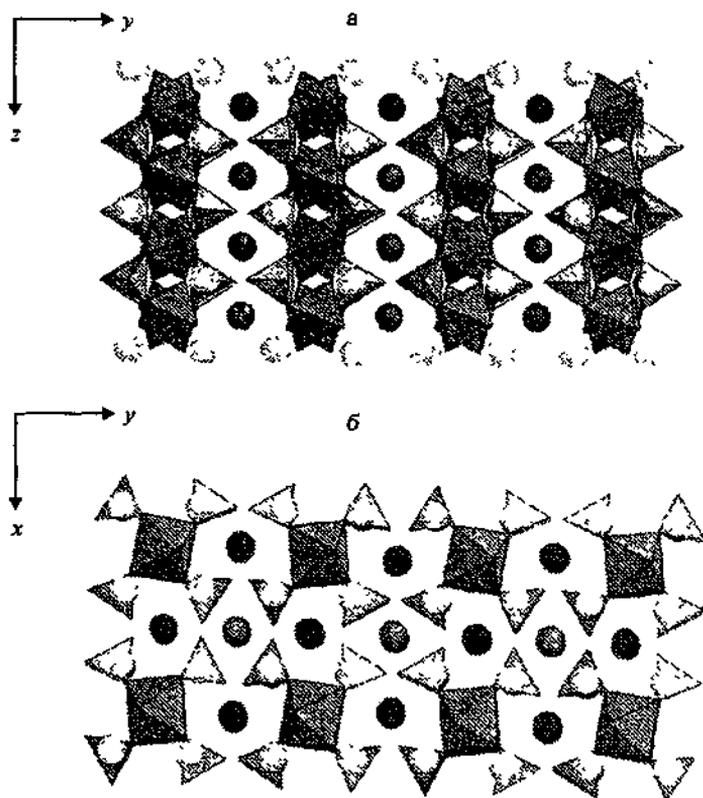


Рис IV 4 7.3. Структура $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$

Показано взаимное расположение основных строительных блоков состава $\{\text{Ti}_2[\text{PO}_4]_4\text{O}_2\}$. Внутри октаэдров расположены атомы Ti, внутри тетраэдров — атомы P. Темными кружками обозначены полностью заселенные позиции атомов Na, светлыми — неполностью заселенные. а — проекция структуры на плоскость yz, б — проекция структуры на плоскость xy.

Для NTP-кристаллов в диапазоне температур от 293 до 800 К было установлено [15–20] существование четырех фаз, причем две из них — моноклинная при 293 К и ромбическая при 660 К — являются модулированными кристаллическими фазами. В моноклинной фазе $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$, стабильной при комнатной температуре (которая является еще и микродвойникованной), все позиции атомов Na заселены полностью, что должно приводить к затруднению ионного переноса. Параметры базисной элементарной ячейки α -фазы (пр.гр. P2/c) составляют: $a = 8,631 \text{ \AA}$, $b = 7,541 \text{ \AA}$, $c = 7,049 \text{ \AA}$, $\beta = 116,1^\circ$, $z = 2$. Уточнение структуры было сделано в рамках сверхструктурной ячейки с $c' = 5c$ (где c — период базисной ячейки). Для этой модели ионы натрия полностью заселяют позиции Na1 и Na2 во всех полиморфных модификациях, Na3 и Na4 в высокотемпературных фазах статистически заселены ионами натрия, которые играют ключевую роль в ионном транспорте. В моноклинной фазе NTP позиции Na3 и Na4 в субъячейках или полностью заняты, или свободны. Например, как было показано Максимумым с соавторами [14, 18–20], в трех из пяти субъячеек сверхструктурной ячейки заселенность Na4-позиций близка к 0, а в двух других — к 1. Из пяти Na3-позиций только четыре заселены в моноклинной фазе. В этом случае пустые позиции могут рассматриваться как междуузельные позиции для ионов Na^+ , но размер окон проводимости слишком мал для движения ионов натрия, потому проводимость остается низкой.

4.7.2. $\text{Na}_{4,6}\text{FeP}_2\text{O}_{8,6}\text{F}_{0,4}$ ($z = 3, x = 0,6, y = 1$). С целью увеличения ионной проводимости и расширения интервала существования суперионной фазы были осуществлены различные варианты изо- и гетеровалентных замещений в базовом соединении $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$, в частности был синтезирован [3, 21] материал с $M = \text{Fe}, x = 0,4, y = 1$. Кристаллы фосфата железа синтезированы при использовании в качестве растворителей систем $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaF}-\text{V}_2\text{O}_5$. Расплав охлаждали от максимальной температуры до температуры насыщения со скоростью 5–10 град./ч, затем скорость понижали до 0,1–0,2 град./ч; размер кристаллов призматического облика достигал $6 \times 8 \times 12 \text{ мм}^3$. Концентрация выращиваемого фторида в исходном расплаве составила 55–90 мол. %.

На рис. IV.4.7.4 представлены температурные зависимости ионной проводимости по направлениям, параллельным векторам трансляций элементарной ячейки $\text{Na}_{4,6}\text{FeP}_2\text{O}_{8,6}\text{F}_{0,4}$ (NFP) кристалла [6, 9, 21]. Полученные результаты свидетельствуют об анизотропии проводимости в плоскостях ab и ac , тогда как в плоскости bc проводимость практически изотроп-

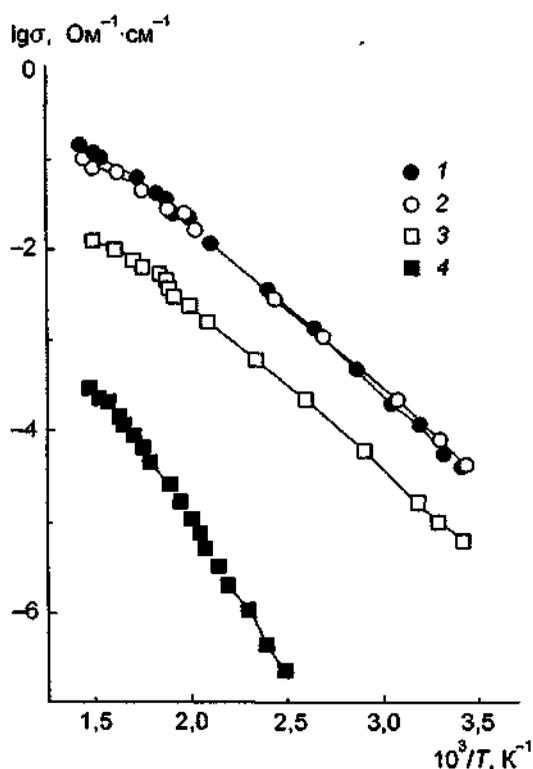


Рис. IV.4.7.4 Температурные зависимости проводимости монокристаллов $\text{Na}_{4,6}\text{FeP}_2\text{O}_{8,6}\text{F}_{0,4}$ (1–3) и $\text{Na}_{5-y+x}(\text{Al}, \text{Cr})\text{P}_2\text{O}_{9-y+x}\text{F}_{1-x}$ (4) (по данным [6])
1 — $\sigma \parallel$ оси b , 2 — $\sigma \parallel$ оси c , 3 — $\sigma \parallel$ оси a ,
4 — $\sigma \parallel$ оси z

на. Из рис. IV.4.7.4 видно, что в области $T \sim 540 \text{ К}$ кривые $\sigma(T)$ претерпевают слабый скачок или излом, что указывает на возможность осуществления фазового перехода в рассмотренном кристалле. Наличие фазового перехода в указанной области температур подтверждается данными дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). При $T = 541 \text{ К}$ на кривой ДСК регистрируется пик, соответствующий изменению теплоемкости C_p изученного кристалла. Величина наблюдаемого эффекта составляет приблизительно 165 кДж/моль .

Следует указать, что термообработка образцов существенным образом влияет на температурный ход σ в окрестности фазового перехода [22]. Для образца, закаленного на воздухе быстрым охлаждением (остывание от 900 К), при первом цикле нагрева фазовый переход сопровождается небольшим скачком проводимости. При обратном цикле (с понижением температуры) фазовый переход "маскируется" и можно отметить лишь изменение E_g . Одновременно варьируется и величина теплового эффекта на кривых ДСК образцов (от 0,9 до 1,5 кДж/моль). График $\sigma(T)$ обратного цикла идентичен аналогичной кривой для исходного (не подвергавшегося тепловой обработке) монокристалла. Эффект влияния предыстории образца на поведение проводимости при фазовых переходах отмечался и для других СИП [23, 24] и может быть связан с существованием метастабильных состояний потенциально подвижных катионов натрия в кристаллографически неэквивалентных позициях.

Отличительной чертой кристаллической структуры данного соединения является, так же как и в $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$, отсутствие трехмерного каркаса [25–27]. В основе кристаллического строения натрий-железо(III)-фтор-фосфата лежат линейные радикалы $\{\text{Fe}_2[\text{PO}_4]_4(\text{O}, \text{F})_2\}_\infty$. Катионы натрия распределяются в пространстве между указанными бесконечными цепочками. Заселенность части позиций катионов Na^+ уже при комнатной температуре меньше единицы, т.е. уже в области относительно низких температур часть катионов натрия разупорядочена по доступным кристаллографическим позициям, и, кроме того, атомы имеют высокие значения амплитуд тепловых колебаний. Таким образом, ионы натрия сравнительно слабо связаны с основными структурными радикалами, что и является главной причиной как существования нескольких модулированных состояний NTP и NFP кристаллов, так и наблюдаемой ионной проводимости в диапазоне температур от 293 до 800 К.

С увеличением температуры при $T > 540$ К в $\text{Na}_{4,6}\text{FeP}_2\text{O}_8\text{F}_{0,4}$ наблюдается [18, 28, 29] возникновение модулированной несоизмерной сверхструктуры (вектор модуляции $q = \gamma c' \approx 0,267c$ [29]). Образование сверхструктурных отражений обусловлено, по мнению Максимова с соавторами [26, 29], перераспределением атомов натрия по доступным кристаллографическим позициям.

Необходимо отметить, что образование модулированной структуры в трехмерном СИП экспериментально наблюдается впервые именно в случае $\text{Na}_{4,6}\text{FeP}_2\text{O}_8\text{F}_{0,4}$. Большие значения векторов трансляций формирующейся упорядоченной сверхрешетки с $A = a$, $B = b$, $C = 15c$, которая является 15-кратной по отношению к базисной, указывают на наличие значительных дальнедействующих сил в рассматриваемой подсистеме кристалла. Теоретический анализ влияния соразмерной (или несоизмерной) модуляции на транспортные характеристики ТЭЛ, проведенный в [30–32], указывает, что в случае соразмерной модуляции кристаллической структуры СИП возможно как понижение, так и повышение величины σ , а в случае несоизмерной модуляции — увеличение разупорядочения и, как следствие, рост проводимости (во всех указанных моделях рассматривалась модуляция с коротким периодом в отличие от длиннопериодической структуры). Теория также предсказывает немонотонное изменение высоты потенциального барьера при варьировании плотности диффундирующих ионов. Следует отметить, что модуляция структуры наиболее сильно должна проявляться в проводниках с пониженной размерностью (1-D и 2-D), в то время как для трехмерных каркасных структур межионные взаимодействия, приводящие к возникновению дополнительных периодических структур, в значительной степени ослаблены.

В соответствии с теоретическими моделями аномалии проводимости должны наблюдаться лишь вдоль оси c . Однако, как следует из экспериментов (см. рис. IV.4.7.4), величина σ меняется вдоль всех направлений, а энергия активации остается практически неизменной. Возможно [33], основная причина расхождения теоретических предсказаний и экспериментальных данных заключается в том, что модельные представления развиты для случая модуляции заселенности позиций подвижных ионов [30–32], а в NFP наблюдается главным образом модуляция смещений всех атомов структуры. Кроме того, в теоретических подходах обсуждалась короткодействующая модуляция в одномерных проводниках, а в реальном кристалле зафиксирована дальнедействующая модуляция в трехмерной решетке.

Таким образом, полученные экспериментальные электрофизические данные не позволяют дать однозначный ответ на вопрос, с чем связано изменение параметров проводимости

при фазовом переходе: или с перестройкой кристаллической решетки, или с образованием модулированной структуры. Следует отметить, что рассматриваемые аномалии (при 540 К) присущи не всем из исследованных кристаллов $\text{Na}_{4,6}\text{FeP}_2\text{O}_8\text{F}_{0,4}$ и не воспроизводятся при обратном ходе температуры.

С нашей точки зрения, указанное фазовое превращение может быть обусловлено полиморфизмом натрий-железо(III)-фторфосфата при комнатной температуре, когда атомное строение части кристалла может быть описано в рамках пространственной группы $I2cm$, а части — $Ibam$ [25]. Если полиморфная модификация с симметрией, отвечающей группе $Ibam$, является метастабильной (например, произошла закалка фазы при быстром охлаждении образца после синтеза), то с ростом температуры может происходить необратимый фазовый переход в полиморфную модификацию с более низкой симметрией кристаллической структуры ($I2cm$), устойчивую в данной области температур.

Возможное существование еще одного фазового перехода при 450 К отмечалось Сигаревым [9, 34] при анализе данных ДСК и релаксации ионной проводимости.

4.7.3. Система $\text{Na}_{5-y+x}(\text{Al},\text{Cr})\text{P}_2\text{O}_{9-y+x}\text{F}_{1-x}$ ($z = 3$). Кроме замещения четырехвалентного титана на трехвалентное железо, были проведены замещения Ti^{4+} на другие катионы с валентностью 3+: Al, Cr [6].

Кристаллы натрий-алюминий-хром(III)-фторфосфата были выращены с помощью раствор-расплавной методики. Исходная стехиометрия образцов соответствовала гипотетическому соединению $\text{Na}_5(\text{Al},\text{Cr})\text{P}_2\text{O}_9$.

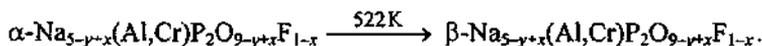
При измерении электрофизических характеристик монокристаллов натрий-алюминий-хром(III)-фторфосфата все исследованные образцы ориентировались в соответствии с их морфологией. Призматический габитус монокристаллов $\text{Na}_{5-y+x}(\text{Al},\text{Cr})\text{P}_2\text{O}_{9-y+x}\text{F}_{1-x}$ и наличие в их кристаллической структуре инверсионной оси третьего порядка (пр.гр. $P\bar{3}$) позволило предположить, что главная ось призмы и ось $\bar{3}$ совпадают. На рис. IV.4.7.4 представлена температурная зависимость проводимости по направлению, параллельному оси $\bar{3}$. Проводимость по направлениям, перпендикулярным к оси $\bar{3}$, даже в области $T \approx 800$ К оказалась ниже $10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Таким образом, проводимость $\text{Na}_{5-y+x}(\text{Al},\text{Cr})\text{P}_2\text{O}_{9-y+x}\text{F}_{1-x}$ характеризуется наличием ярко выраженной анизотропии.

Из рис. IV.4.7.4 видно, что ход графика $\sigma(T)$ в интервалах температуры $T < 520$ К и $T > 525$ К описывается уравнениями Аррениуса—Френкеля:

$$\sigma T = 4,45 \cdot 10^4 \exp(-0,69/kT), \quad T < 520 \text{ К};$$

$$\sigma T = 3,19 \cdot 10^4 \exp(-0,57/kT), \quad T > 525 \text{ К}.$$

В области температур 520–525 К температурная зависимость претерпевает слабый излом, сопровождающийся понижением энергии активации ионного транспорта от 0,69 до 0,57 эВ. Логично предположить, что в этом температурном диапазоне в $\text{Na}_{5-y+x}(\text{Al},\text{Cr})\text{P}_2\text{O}_{9-y+x}\text{F}_{1-x}$ имеет место фазовый переход



Необходимо отметить, что меньшая по сравнению с низкотемпературной фазой энергия активации ионного транспорта в β -модификации натрий-алюминий-хром(III)-фторфосфата свидетельствует о более благоприятных условиях для осуществления ионного переноса ряда в указанной фазе.

Общность структурных типов $\text{Na}_5\text{AlP}_2\text{O}_8\text{F}_2$ и $\text{Na}_{5-y+x}(\text{Al},\text{Cr})\text{P}_2\text{O}_{9-y+x}\text{F}_{1-x}$, установленная по данным дифракционных экспериментов на порошках, позволяет предположить, что строение по крайней мере жесткого каркаса в рассматриваемых веществах аналогично. Для кристаллической структуры $\text{Na}_5\text{AlP}_2\text{O}_8\text{F}_2$ [35, 36] возможно выделение двумерных гетерополианионов (цепочек) $[\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2]_{\infty}$ в

которых AlO_4F_2 -октаэдры и PO_4 -тетраэдры соединены по общим вершинам, в то время как катионы натрия распределены в пространстве между указанными цепочками.

Таким образом, можно считать, что кристаллическая структура $Na_{5-y+x}(Al,Cr)P_2O_9$, так же как и выше рассмотренные материалы, не обладает каркасным строением, а, скорее всего, характеризуется наличием цепочечных радикалов из $(Al,Cr)O_6$ -октаэдров и PO_4 -тетраэдров.

4.7.4. $Na_6CaP_2O_9$ ($z = 2, x = 1, y = 1$). Температурные зависимости электропроводности $Na_6CaP_2O_9$ (NCaP) [2] представлены на рис. IV.4.7.5; при $300^\circ C$ $\sigma = 7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Как из него видно, в окрестности $260^\circ C$ происходит изменение энергии активации проводимости от 0,47 до 0,89 эВ в высокотемпературной и низкотемпературной областях соответственно. Отсутствие структурных данных не позволяет делать выводы о природе и особенностях ионного переноса в NCaP. Попытки увеличить проводимость соединения за счет нестехиометрии $Na_{6+2x}Ca_{1-x}P_2O_9$ не привели к успеху, однако высокотемпературную фазу удается за- стабилизировать гетеровалентным замещением $P \rightarrow S$ в твердых растворах $Na_{6-x}CaP_{2-x}S_xO_9$ (рис. IV.4.7.5).

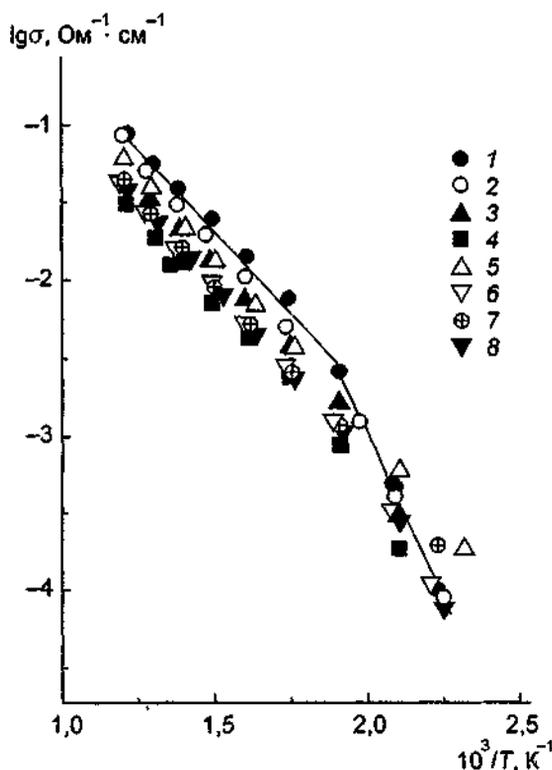


Рис. IV.4.7.5 Температурные зависимости проводимости $Na_6CaP_2O_9$ (1), $Na_{6+2x}Ca_{1-x}P_2O_9$ ($x = 0,1$ — 2; $x = -0,05$ — 3; $x = 0,2$ — 4) и $Na_{6-x}CaP_{2-x}S_xO_9$ ($x = 0,2$ — 5; $x = 0,2$ — 6; $x = 0,75$ — 7; $x = 1,0$ — 8) (по данным [2]).

Подводя итоги вышесказанному, можно отметить несколько характерных моментов, присущих рассматриваемому семейству:

1) отсутствие в кристаллической структуре фосфатов трехмерного жесткого каркаса не является препятствием для осуществления быстрого ионного переноса в указанных системах;

2) в соединениях и твердых растворах $\text{Na}_{8-x}\text{M}^{\text{F}}\text{P}_2\text{O}_{9-y}\text{F}_{1-x}$ не наблюдается зависимости $T_{\text{фн}}$ от сорта катиона М, в то время как в СИП, обладающих каркасом типа $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^{3-}$, замена катиона М приводит к существенному (до 150 К) смещению значений $T_{\text{фн}}$,

3) характерной особенностью атомного строения фаз, относящихся к рассмотренному семейству веществ, является соразмерная модуляция, возникающая в зависимости от типа катиона М в различных интервалах температур.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Takahashi T, Kinabara K, Shibata M // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4 P 237
- 2 Matsuyuki F, Katsu O, Simmi A Japan Patent 1983 C01B 25/45, H01B 1/06, N 56-109064
- 3 Тимофеева В А, Мельников О К, Максимов Б А, Иванов-Шниц А К // Тез докл 8-й Всесоюз конф по росту кристаллов Харьков, 1992 Т 2, ч 2 С 170
- 4 Тимофеева В А Физико-химические и методические основы раствор-расплавного поиска новых технических кристаллов М, 1990
- 5 Иванов-Шниц А К, Сигарев С Е, Белов О И // Физ тв тела 1986 Т 28, № 9 С 2898
- 6 Ivanov-Schitz A K, Sigaryov S E // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 76
- 7 Ivanov-Schitz A K // Solid State Phenomena 1994 Vol 30/40 P 207
- 8 Ivanov-Schitz A K // Solid State Ionics 1997 Vol 100, N 2 P 149
- 9 Sigaryov S E // Mat Sci Eng B 1992 Vol B13, N 2 P 117
- 10 Маевин Б Н, Михайлов В И, Иванов-Шниц А К // Журн прикл спектроскопии 1989 Т 50, № 1 С 134
- 11 Bamberger C E, Begun G M, Savin O B // J Solid State Chem 1988 Vol 73, N 2 P 317
- 12 Suemoto T, Ishigame M // Phys Rev B 1986 Vol 33, N 4 P 2757
- 13 Suemoto T, Ishigame M // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 1356
- 14 Maximov B, Bolotina N, Tamazyan R, Schult H // Z Kristallogr 1994 Bd 209 S 649
- 15 Максимов Б А, Клокова Н Е, Верин И А, Тимофеева В А // Кристаллография 1990 Т 35, № 4 С 847
- 16 Болотина Н Е, Максимов Б А, Тамазян Р А, Клокова Н Е // Кристаллография 1993 Т 38, № 4 С 51
- 17 Клокова Н Е, Максимов Б А, Тамазян Р А // Там же С 56
- 18 Maximov B A, Bolotina N B, Simonov V I e a // Acta Cryst B 1994 Vol B50, N 3 P 261
- 19 Тамазян Р А, Максимов Б А, Болотина Н Е и др // Кристаллография 1994 Т 39, № 3 С 478
- 20 Болотина Н Е, Максимов Б А, Петржищек В, Симонов В И // Кристаллография 1995 Т 40, № 4 С 611
- 21 Иванов-Шниц А К, Сигарев С Е, Тимофеева В И // Физ тв тела 1990 Т 32, № 2 С 624
- 22 Иванов-Шниц А К, Верин И А, Накамура О, Фуджисада Т // Кристаллография 1995 Т 40, № 1 С 190
- 23 Davies P K, Garzon F, Feist T // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 1120
- 24 D'Yvoire F, Pintard-Screpel M, Bretey E // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 851
- 25 Голубев А М, Максимов Б А, Клокова Н Е и др // Кристаллография 1989 Т 34, № 6 С 1574
- 26 Клокова Н Е, Андрианов В И, Редько С В и др // Кристаллография 1991 Т 36, № 3 С 622
- 27 Максимов Б А, Клокова Н Е, Радаев С Ф, Симонов В И // Кристаллография 1992 Т 37, № 5 С 1143
- 28 Klokova N E, Maximov B A, Andrianov V I e a // Ferroelectrics 1990 Vol 107 P 259
- 29 Максимов Б А, Тамазян Р А, Клокова Н Е и др // Кристаллография 1992 Т 37, № 5 С 1152
- 30 Geisel T // Phys Rev B 1979 Vol 20, N 12 P 9294
- 31 Bunde A, Dieterich W // Solid State Commun 1981 Vol 34, N 2 P 229
- 32 Jacobson S H, Ratner M A, Nitzan A // Phys Rev B 1981 Vol 23, N 4 P 1580
- 33 Sigaryov S E // Phys Rev B 1991 Vol 43, N 14 P 11666
- 34 Sigaryov S E // J Phys Cond Matter 1994 Vol 6, N 20 P 3801
- 35 Arlt J, Jansen M, Klassen H e a // Z Anorg Allg Chem 1987 Bd 547, N 4 S 179
- 36 Poojary D M, Clearfield A, Timofeeva V A, Sigaryov S E // Solid State Ionics 1994 Vol 73, N 1 P 75

4.8. Na_2SO_4 и твердые электролиты на его основе

Сульфат натрия обладает сложным полиморфизмом [1-4]: существующая при комнатной температуре так называемая фаза V-тенардит (ромбическая сингония, пр.гр. Fddd) переходит при 241°C в гексагональную модификацию Na_2SO_4 -I (пр.гр. $\text{R}\bar{6}_3/\text{mmc}$, $a = 5,35 \text{ \AA}$, $c = 7,12 \text{ \AA}$ [5]) с увеличением объема элементарной ячейки на 4%. Высокотемпературная

фаза I существует ниже температуры плавления (884°C) и при охлаждении проходит серию переходов I \rightarrow II \rightarrow III.

Высокопроводящей является высокотемпературная фаза I [5–13], как показано на рис. IV.4.8.1. Электропроводность монокристаллов Na_2SO_4 была измерена по трем главным кристаллографическим направлениям в температурном диапазоне $160\text{--}400^{\circ}\text{C}$ [13]. В фазе тенардита наблюдалась неожиданно сильная анизотропия σ , поэтому в результате фазового перехода 1-го рода при 241°C резкое изменение электропроводности заметно при измерениях вдоль оси [010]; скачок электропроводности установлен также для поликристаллических образцов. Значения σ , полученные разными авторами и приведенные в табл. 1, достаточно сильно различаются, особенно при пониженных температурах ($T < 300^{\circ}\text{C}$), что связано с несобственным характером проводимости исследуемого материала.

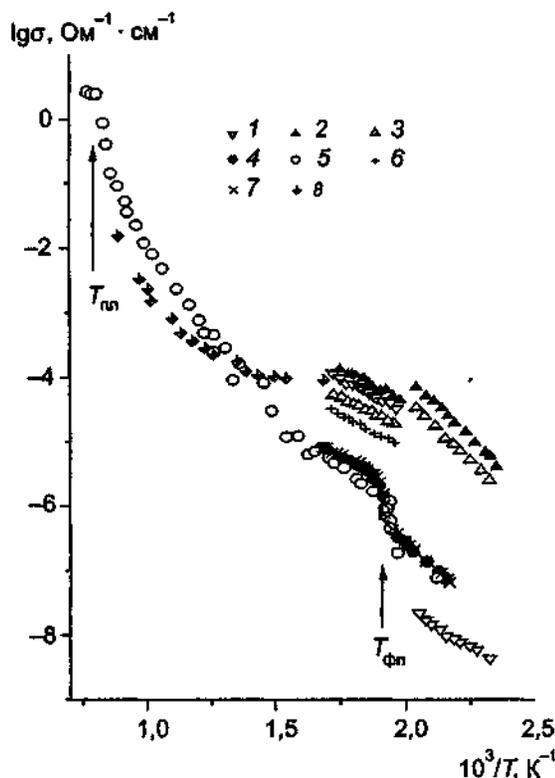


Рис. IV.4.8.1 Температурные зависимости проводимости Na_2SO_4

Монокристалл (по данным [13]) 1 — $\sigma \parallel [010]$, 2 — $\sigma \parallel [001]$, 3 — $\sigma \parallel [100]$, поликристалл: 4 — по данным [11], 5 — по данным [9], 6 — по данным [13], 7 — по данным [10], 8 — по данным [8].

Как видно из рис. IV.4.8.1, зависимость $\sigma(T)$ для фазы Na_2SO_4 -I не может быть описана уравнением Аррениуса во всем интервале температур до точки плавления, поэтому величины энергии активации, приведенные в табл. 1, различаются в сильной степени.

Проводимость сульфата натрия-I существенно меньше проводимости сульфата лития (см. гл. IV, §3, раздел 3.7), что связано с особенностями кристаллической структуры, представленной на рис. IV.4.8.2 [5, 14]. В элементарной ячейке имеются 2 типа наборов кристаллографических позиций, один из которых содержит чередующиеся ионы Na^+ и “комплексные анионы” SO_4^- , а второй — только катионы натрия. Все позиции полностью заселены, поэтому перемещение ионов Na^+ затруднено, что и приводит к небольшим значениям σ .

Таблица 1. Электропроводность Na_2SO_4

$\sigma, \text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	E_{σ} эВ	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Литература
$1,5 \cdot 10^{-2}$ (800)	$E_{\sigma} = 1,36$	640–800	[8]
$6,93 \cdot 10^{-5}$ (400)	$E_{\sigma T} = 0,21$	250–727	[21]
$6,93 \cdot 10^{-5}$ (400)	$E_{\sigma} = 0,51$	240–460	[23]
$1,21 \cdot 10^{-3}$ (500)	$E_{\sigma} = 0,50$	260–575	[23]
$(1,9-4) \cdot 10^{-4}$ (500)	$E_{\sigma T} = 1,68$	>600	[9]
$6,9 \cdot 10^{-2}$ (800)			[9]
$7,1 \cdot 10^{-2}$ (800)			[7]
$1 \cdot 10^{-4}$ (500)			[17]
$1,8 \cdot 10^{-4}$ (500)			[12]

Примечание. В скобках указана температура ($^\circ\text{C}$).

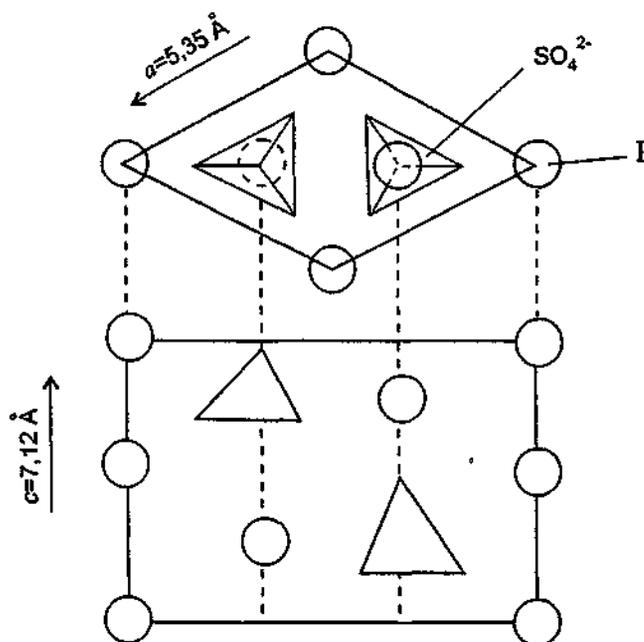


Рис. IV.4.8.2. Схематический вид кристаллической структуры Na_2SO_4 .

SO_4^{2-} -анионы показаны в виде тетраэдров.

Эйседем с соавторами [15] было показано, что в фазе I возникает до 30% катионных вакансий в результате гетеровалентных замещений. Стабилизация фазы I за счет введения Y^{3+} вплоть до комнатной температуры была подтверждена результатами рамановской спектроскопии [16].

Образование гетеровалентных твердых растворов сульфатов двух- и трехвалентных металлов на основе Na_2SO_4 -I сопровождается [17] увеличением проводимости образцов, что следует из изучения концентрационных зависимостей σ в образцах с заменой Na^+ на двухвалентные катионы Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} и трехвалентный катион Y^{3+} . Нестехиометрические фазы можно записать в виде



где \square — вакансии натрия.

Как следует из данных, приведенных на рис. IV.4.8.3,а, для всех изученных твердых растворов [17, 18] максимум проводимости составляет $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 500°C и достигается при концентрации вакансий 7%, т.е. сопротивление твердых растворов определяется концентрацией натриевых вакансий и слабо зависит от типа модифицирующего катиона.

В системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$ [19, 20] растворимость CaSO_4 в сульфате натрия составляет около 8 мол.% при 200°C и достигает 40 мол.% при 800°C . Образующиеся твердые растворы со структурой $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—I}$ имеют высокие значения σ , а максимум проводимости отвечает примерно 8–10 мол.% CaSO_4 (вакансий натрия) и составляет $9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C .

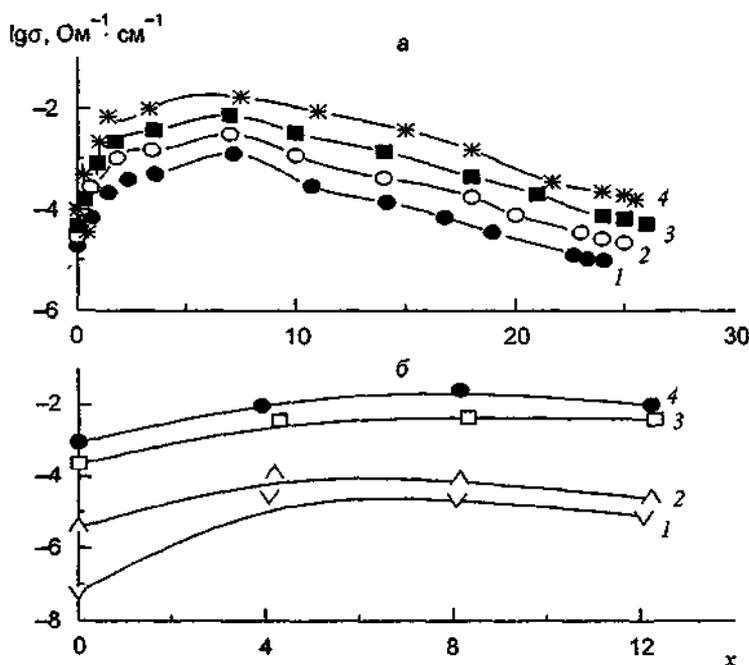


Рис IV 4 8 3 Концентрационные зависимости проводимости квазибинарных систем с Na_2SO_4 (x — концентрация вакансий)

а — твердые растворы $\text{Na}_{2-2x}\text{M}_x\text{SO}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Sr}, \text{Zn}$) и $\text{Na}_{2-3x}\text{Y}_x\text{SO}_4$ (по данным [17]) 1 — 352°C , 2 — 394°C , 3 — 440°C , 4 — 496°C , б — твердые растворы $\text{Na}_{2-3x}\text{La}_x\text{SO}_4$ (по данным [23]) 1 — 180°C , 2 — 227°C , 3 — 427°C , 4 — 600°C

При введении других изовалентных добавок ($\text{Eu}, \text{Pr}, \text{La}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{In}$ [21–23]) проводимость максимальна при концентрации натриевых вакансий 7–8% (рис. IV.4.8.3,б), однако абсолютные значения проводимости в разных системах различны (рис. IV.4.8.4), что указывает все же на существование взаимосвязи между транспортными характеристиками и типом вводимого при замещении катиона.

Образование междоузельных ионов натрия происходит в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—Na}_3\text{PO}_4$ [18], однако проводимость полученных твердых растворов примерно на порядок ниже.

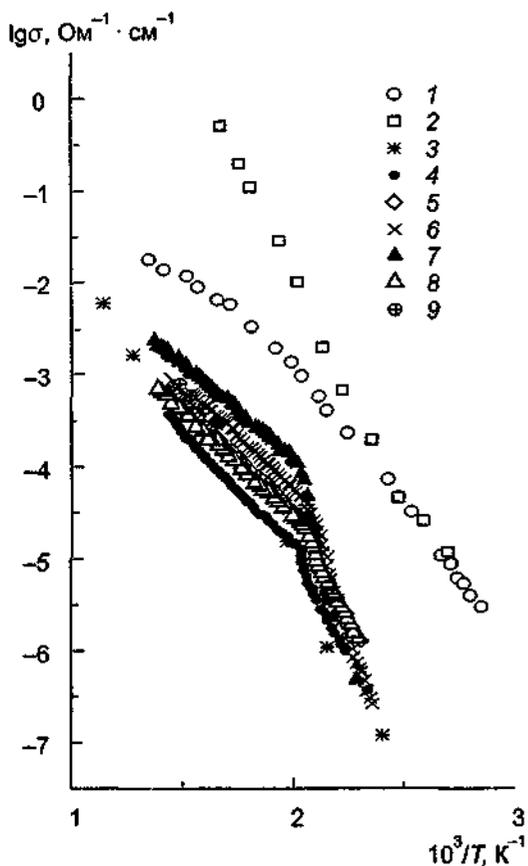


Рис IV.4.8.4 Температурные зависимости проводимости твердых растворов на основе Na_2SO_4 (мол. %)

1 — $97,3\text{Na}_2\text{SO}_4-2,7\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ [27],
 2 — $95,9\text{Na}_2\text{SO}_4-4,1\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ [21], 3 —
 $92,8\text{Na}_2\text{SO}_4-4\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3-3,2\text{NaVO}_3$ [21]; 4 —
 $80\text{Na}_2\text{SO}_4-20\text{Na}_2\text{WO}_4$ [10], 5 — $76\text{Na}_2\text{SO}_4-$
 $20\text{Na}_2\text{WO}_4-4\text{CdSO}_4$ [10]; 6 — $90\text{Na}_2\text{SO}_4-$
 $10\text{Na}_2\text{MoO}_4$ [10], 7 — $91\text{Na}_2\text{SO}_4-7\text{Na}_2\text{SiO}_4-$
 $2\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ [10]; 8 — $96\text{Na}_2\text{SO}_4-4\text{CdSO}_4$ [10],
 9 — $70\text{Na}_2\text{SO}_4-30\text{Na}_2\text{SeO}_4$ [33]

Введение допирующих катионов влияет не только на транспортные характеристики нестехиометрических фаз, но и на температуру фазового перехода. Так, например, при 5 мол.% CaSO_4 температура перехода понижается и составляет 180°C .

Из-за полиморфизма Na_2SO_4 получение монокристаллов высокотемпературной модификации является весьма трудоемкой задачей. В то же время введение 2–5 мол.% $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$, где R — редкоземельный элемент цериевой подгруппы, стабилизирует [24–26] высокотемпературную модификацию Na_2SO_4 вплоть до комнатной температуры.

Поэтому выращивание монокристалла состава $0,973\text{Na}_2\text{SO}_4-0,027\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ проводилось [27] методом Чохральского на воздухе из алундового тигля на Pt-затравку. При скорости вытягивания в 3 мм/ч удалось получить оптически прозрачную монокристаллическую булю диаметром около 8 мм и длиной 25 мм. Температурная зависимость σ неориентированного монокристалла $(\text{Na}_{0,925}, \text{Nd}_{0,025})_2\text{SO}_4$ показана на рис. IV.4.8.4. Как видно из него, существует два прямолинейных участка, описываемых уравнениями Аррениуса с энергиями активации $E_{\sigma T} = 0,65$ и $0,44$ эВ для низко- и высокотемпературных областей соответственно.

Было исследовано большое количество твердых растворов с различными изо- и гетеровалентными замещениями: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{M}_x(\text{AO}_4)_y$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Rb}, \text{Cd}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Pr}, \text{Ce}$; $\text{A} = \text{W}, \text{Mo}, \text{S}, \text{Si}, \text{Se}$, $x = 1, 2, 4$ и $y = 1,3$) [10, 17, 20, 21, 23, 28–31]. Введение большинства добавок (кроме K_2SO_4) приводит [32, 33] к увеличению проводимости: на рис. IV.4.8.4 показаны результаты измерений проводимости монокристаллических образцов ряда систем.

Рост ионной проводимости Na_2SO_4 , как следует из рис. IV.4.8.4, наблюдается как при допировании образцов изо- и гетеровалентными катионами, так и при замещениях в анионной подрешетке. Величины проводимости различных твердых растворов отличаются не очень значительно, более заметно изменяются значения энергии активации.

ИК-спектры монокристаллов Na_2SO_4 с введенными MoO_4^{2-} - и WO_4^{2-} -анионами указывают, что эти анионы занимают правильные кристаллографические позиции в SO_4^{2-} -подрешетке [34]. Очевидно, что крупные катионы Mo^{6+} и W^{6+} не создают натриевые вакансии, однако проводимость твердых растворов $\text{Na}_2[\text{S}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4]$ достигает $\sigma \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C , т.е. сравнима с проводимостью систем с большим содержанием натриевых вакансий. Такое поведение свидетельствует о том, что в Na_2SO_4 -I вращательное движение $[\text{SO}_4]$ -тетраэдров не играет существенной роли в транспортных процессах. По-видимому, так называемый механизм "гребного колеса" (см. подробнее гл. IV, §3, раздел 3.7) здесь не работает [35], поскольку введение крупных и тяжелых катионов вольфрама (молибдена) должно затормаживать вращение тетраэдров и соответственно замедлять перенос Na^+ . Поэтому Секко [36, 37] ввел в рассмотрение перколяционную модель, в соответствии с которой в кристалле существует "пространственная сетка" пересекающихся каналов, соединяющих позиции катионов Na^+ . Переход в высокотемпературную разупорядоченную фазу сопровождается ростом объема элементарной ячейки (на 4%), облегчает движение катионов и увеличивает число пересечений каналов. В рамках такой модели свободный объем (т.е. объем, не занятый тетраэдрами), повышается как при образовании вакансий, так и при замещении ионов S^{6+} крупными катионами Mo^{6+} и W^{6+} .

Энергия активации проводимости уменьшается во всех нестехиометрических составах, содержащих более тяжелые или имеющие больший радиус катионы-допанты и SO_4^{2-} -вакансии, как показано в табл. 2.

Таблица 2. Значения энергии активации проводимости некоторых твердых растворов на основе Na_2SO_4 -I [34]

Твердые растворы	x	$E_{\text{ср}}$, эВ	
		$T = 282^\circ\text{C}$	$T = 372^\circ\text{C}$
$(1-x)\text{Na}_2\text{SO}_4-x\text{Rb}_2\text{SO}_4$	0	0,57	0,57
	0,1	0,46	0,59
	0,4	0,52	0,37
	0,5	0,48	0,54
	0,67	0,52	0,44
$(1-x)\text{Na}_2\text{SO}_4-x\text{Na}_2\text{MoO}_4$	<0,25	0,46	
	0,5	0,75	
	0,9	0,89	

Следует отметить, что использование перколяционной модели для объяснения транспортных свойств твердых растворов на основе сульфата натрия кажется не вполне оправданным, так как наблюдаемые концентрационные зависимости могут быть объяснены и в рамках простого вакансионного механизма проводимости, как это сделано, например, для кислородпроводящих твердых растворов на основе ZrO_2 (см. т. II).

Наконец, отметим, что для улучшения не только транспортных, но и механических свойств предложено использовать более сложные составы, включающие чистые оксиды, например: Al_2O_3 [11], или композитные материалы системы $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{CO}_3$ [38].

- 1 Шмидт Н Е, Соколов В А // Журн неорг химии 1961 Т 6 С 2613
- 2 Pistorius C W F T // J Chem Phys 1965 Vol 43 P 2895
- 3 Mehrotra B N, Halm Th, Arnold H, Eysel W // Acta Cryst 1975 Vol A31, N 5 P 579
- 4 Murray R M, Secco E A // Can J Chem 1978 Vol 56 P 2616
- 5 Naruse H, Tanaka K, Morikawa H e a // Acta Cryst 1987 Vol B43, N 2 P 143
- 6 Josefson A - M, Kvist A // Z Naturforsch 1969 Bd 24a S 244
- 7 Полищук А Ф, Шурхал Т М, Ромащенко Н А // Укр хим журн 1973 Т 39 С 760
- 8 Saito Y, Kobayashi K, Muruyama T // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt I P 393
- 9 Careem M A, Mellander B - E // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 4 P 327
- 10 Leblanc M D, Gundusharma U M, Secco E A // Solid State Ionics 1986 Vol 20, N 1 P 61
- 11 Imanaka N, Kuwabara S, Adachi G, Shickawa J // Solid State Ionics 1987 Vol 23, N 1/2 P 15
- 12 Jacob K T, Rao D B // J Electrochem Soc 1979 Vol 126, N 11 P 1842
- 13 Choi B - K, Lockwood D J // Phys Rev B 1989 Vol 40, N 7 P 4683
- 14 Hofer H H, Eysel W, von Alpen U // Mat. Res Bull 1978 Vol 13, N 4 P 265
- 15 Eysel W, Hofer H H, Keester K L, Hahn T // Acta Cryst. B 1985 Vol 41, N 1 P 5
- 16 Dharmasena G, Frech R // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56, pt II P 1274
- 17 Hofer H H, Eysel W, von Alpen U // J Solid State Chem 1981 Vol 36, N 3 P 365
- 18 Dekker M, Kalwij R A, Schram J, Schoonman J // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt II P 1682
- 19 Suzuki Y, Takahashi T, Koizumi T // J Chem Soc Japan Chem Ind Chem 1975 N 10 P 1701
- 20 Bandaranayake P, Mellander B - E // Solid State Ionics 1988 Vol 28, N 1 P 33
- 21 Imanaka N, Adachi G - Y, Shokama J // Can J Chem 1983 Vol 61, N 7 P 1557
- 22 Shahi K, Prakash G // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 544
- 23 Prakash G, Shahi K // Solid State Ionics 1987 Vol 23, N 3 P 151
- 24 Чижов С М Физико-химические исследования двойных сульфатов натрия и редкоземельных элементов Канд дис М, 1980
- 25 Чижов С М, Покровский А Н, Ковба Л М // Кристаллография 1981 Т 26, № 4 С 834
- 26 Чижов С М, Покровский А И // Журн неорг химии 1982 Т 27, № 11 С 2971
- 27 Федоров П П, Полховская Т М, Соболев Б П и др // Кристаллография 1983 Т 28, № 3 С 598
- 28 Kutari M S, Secco E A // Can J Chem 1983 Vol 61, N 3 P 599
- 29 Kutari M S, Secco E A // Can J Chem 1983 Vol 61, N 12 P 2804
- 30 Kutari M S, Secco E A // Can J Chem 1985 Vol 63, N 2 P 324
- 31 Saito Y, Muruyama T, Kobayashi K // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 4 P 265
- 32 Frech R, Dharmasena G // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt I P 191
- 33 Dissanayacke M, Careem M A, Bandaranayake P W S K e a // Recent advances in fast ion conducting materials and devices / Eds B V R Chowdari, Q Liu, L Chen Singapore, 1990 P 435
- 34 Чищенко Ю П, Краснянский Г Е, Запорожцев В М // Физ тв тела 1977 Т 19, № 4 С 1144
- 35 Secco E A // Phys Stat Sol (a) 1985 Vol 88, N 1 P K75
- 36 Secco E A // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 168
- 37 Secco E A // Solid state ionics Materials and applications / Eds B V R Chowdari, S Chandra, S Singh, P C Srivastava. Singapore, 1992 P 47
- 38 Dissanayacke M // Solid State Ionics 1987 Vol 23, N 1/2 P 49

Дополнительная литература

- 1 Choi B K, Lee H K, Kim Y W Ionic conduction and structural phase transitions of Na_2SO_4 doped with various impurities // Solid State Ionics 1998 Vol 113/115 P 493

4.9. Твердые электролиты семейства $\text{Na}_3\text{M}_2\text{T}_4\text{O}_{12}$ (M = Fe, In, Sc, Y, Lu—Sm; T = Si, Ge)

Высокая ионная проводимость в семействе силикатов $\text{Na}_3\text{M}_2\text{T}_4\text{O}_{12}$ (M = Fe, In, Sc, Y, Lu—Sm) была обнаружена в конце 70-х годов Шенноном с сотр [1, 2]. В дальнейших работах было установлено [2–5], что σ зависит от типа редкоземельного катиона M и достигает $\sigma \sim 10^{-2} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 200°C) для M = Y—Sm, как это показано на рис. IV 4.9 1.

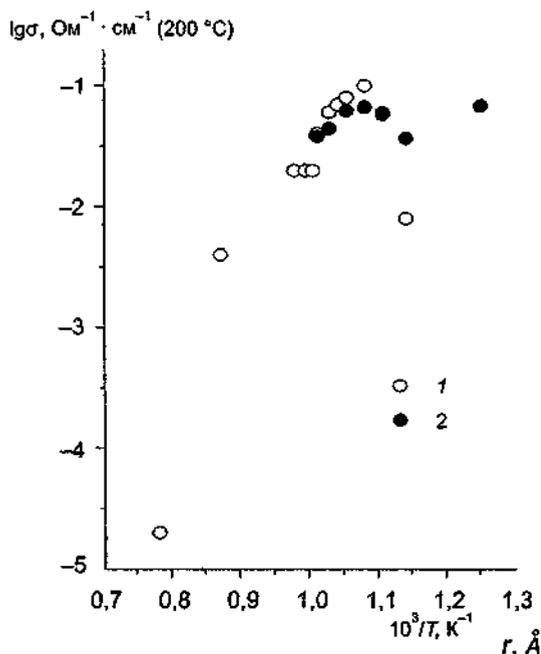


Рис IV 491 Зависимость проводимости ТЭЛ семейства $\text{Na}_3\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ от ионного радиуса r

1 — по данным [2], 2 — по данным [26]

Следует отметить, что десятилетием ранее в работах [6, 7] были изучены процессы гидротермальной кристаллизации в системе $\text{A}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются три Na_3Y -силиката: NaYSiO_4 , $\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$. Пентасиликат натрия дает бесцветные, прозрачные монокристаллы с гранями пинакоидов и ромбических призм. В [2] гидротермальный рост осуществлялся в золотых контейнерах из шихты $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH и Y_2O_3 . После нагрева до 900°C и достижения 3000 атм. раствор медленно (90 ч) охлаждался до 400°C , а затем происходила закалка образцов. Полученные кристаллы имели размеры $3-4 \text{ мм}$. В [5] исследованы Y -содержащие силикатные и германатные системы в гидротермальных условиях: при $400-500^\circ\text{C}$ и варьировании отношения $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (или $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$) от 1 до 0,1 и концентрации щелочи от 0 до 50 масс.% (см. подробности в гл. II, §3). Раствор-расплавный метод также был использован [8] для получения монокристаллов $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$. Кристаллизация осуществлялась из фторидно-оксидных растворителей в платиновых тиглях емкостью от 50 до 150 см^3 в статическом и динамическом режимах с реверсивным вращением кристаллодержателя со скоростью $60-80 \text{ об./мин}$. Фаза $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ устойчива в сильно концентрированных (более 50 масс.%) растворах; выращивание кристаллов в статическом режиме при скоростях охлаждения $0,2-0,5 \text{ град./ч}$ ведет к росту небольших ($1 \times 1 \times 4 \text{ мм}^3$) удлиненных кристаллов с сильным захватом раствора. В динамическом режиме при тех же скоростях охлаждения растут более крупные (размером до $5 \times 5 \times 10 \text{ мм}^3$) прозрачные кристаллы.

Уже в первых работах Шеннона отмечалась трудность получения высокоплотной керамики, поэтому целый ряд работ [9-15] посвящен вопросам уплотнения керамических образцов. С этой целью воспользовались [9-11] методиками криохимической технологии, когда суспензию карбоната натрия, силиката натрия и ацетата гадолиния (или нитрата иттрия) впрыскивали в жидкий азот. После отжига гомогенного порошка с высокой реакционной способностью получали керамику с плотностью до 99% от теоретического значения для $\text{Na}_5\text{GdSi}_4\text{O}_{12}$ и 97,7% — для $\text{Na}_3\text{YSi}_4\text{O}_{12}$.

Мелкодисперсные порошки с диаметром частиц $0,50-7 \text{ мкм}$ и большой площадью поверхности ($9 \text{ м}^2/\text{г}$), полученные в результате высокотемпературного инъекционного разбрызгивания растворов, указанных выше, были также применены для синтеза керамики с плотностью, превышающей 98% [12].

Метод золь-гель оказался весьма эффективным для приготовления керамики [13] $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Na}_5\text{GdSi}_4\text{O}_{12}$. Рис. IV.4.9.2 показывает схему синтеза однофазных порошков.

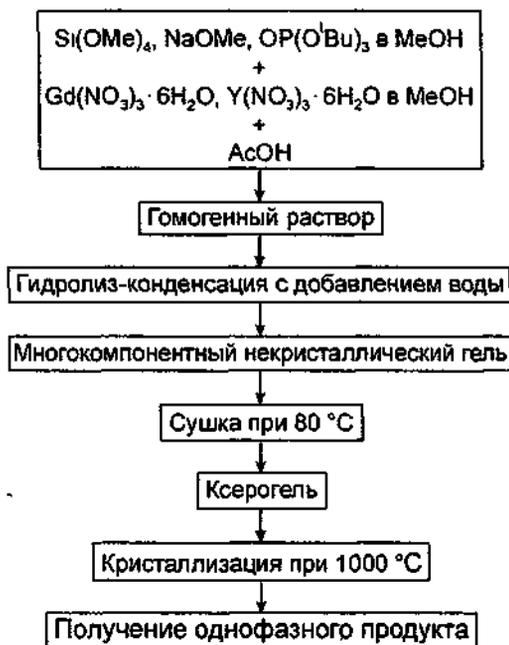


Рис. IV 4 9 2 Получение однофазного мелкодисперсного порошка $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ ($M = \text{Y}, \text{Gd}$) золь-гель методом [13].

В [14] для уплотнения керамики использовали введение наполнителя в виде стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (до 20 масс.%). В результате синтеза при 1000°C получали высокоплотные образцы с проводимостью $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C и $E_{\text{OT}} = 0,21$ эВ.

Высокая ионная проводимость рассматриваемого семейства связана с особенностями кристаллической структуры пентанатриевых силикатов. Рассмотрим строение кристаллов Na, Y -силикатов, которые получают в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Отметим, что в такой системе по мере добавления SiO_2 при одновременном увеличении концентрации Na образуются три Na, Y -силиката все более усложняющегося состава [5]:



Мононатриевый силикат NaYSiO_4 относится к оливиноподобным структурам. Na -полиэдры сочленяются общими ребрами, и поэтому ионная проводимость весьма незначительна (рис. IV.4.9.3). В следующем представителе рассматриваемой цепочки — $\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$ — высокозарядные катионы (Y^{3+} , Si^{4+}) составляют “смешанный” каркас из октаэдров $[\text{YO}_6]$ и диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. В структуре можно выделить слои октаэдров и слои кремниевых диортогрупп. Размеры окон каналов в слое, составленном из групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, изменяются от 3 до 4 Å. В плоскости (110) такие каналы пересекаются под углом 60° .

Кристаллическая структура последнего члена цепочки — соединения $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ — была изучена Максимовым с соавторами [5, 15–19] и представляет собой трехмерный каркас, состоящий из 12-членных колец $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$, собранных в “стопки” вдоль оси c , в

$\lg \sigma T, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}$

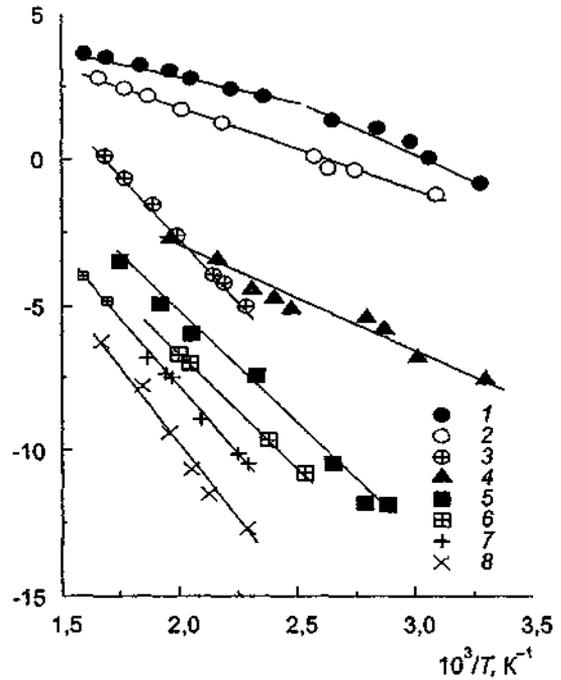


Рис. IV.4.9.3. Температурные зависимости проводимости некоторых силикатов и германатов [5]

1 — $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$; 2 — $\text{Na}_5\text{YGe}_4\text{O}_{12}$,
 3 — $\text{Na}_5\text{NdGe}_4\text{O}_{12}$; 4 — $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$; 5 —
 $\text{Na}_3(\text{Y,Sc})\text{Si}_2\text{O}_7$; 6 — $\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$; 7 —
 NaYSiO_4 , 8 — NaYSiO_4 (тетраэдр)

отдельных Y-октаэдров, сопрягающихся с $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдрами по общим вершинам (рис. IV.4.9.4,а). На элементарную ячейку кристалла приходится (см. таблицу) 90 атомов Na, располагающихся в шести независимых позициях, причем 48 из них при комнатной температу-

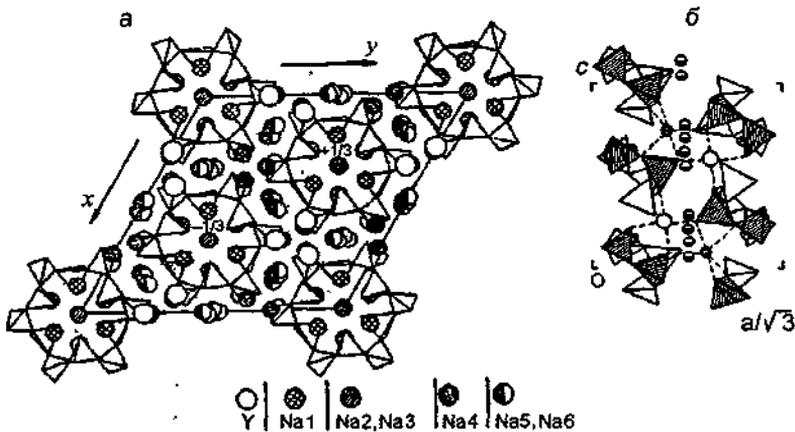


Рис. IV.4.9.4. Структура кристаллов $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$.

а — проекция xy , взаимное расположение колец $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ (показаны в полиэдрах) и ионов Na (показаны кружками). Наиболее подвижные ионы натрия расположены в «щелях-каналах» между кремнекислородными кольцами; б — вид структуры вдоль оси c (перпендикулярно плоскости xy) (по [19]).

ре полностью заселяют кристаллографические позиции Na1 — Na3. Для этих атомов типичны сравнительно небольшие значения параметров тепловых колебаний, что свидетельствует об их малой подвижности и достаточно жесткой связи с анионами каркаса. Для 24 ионов Na (Na5—Na6) характерна сильная размытость пиков электронной плотности и даже их вытянутость вдоль [001], что можно считать результатом больших амплитуд тепловых колебаний. Эти атомы заполняют те же “щели-кавалы”, которые разделяют между собой 12-членные кольца в плоскости чертежа (рис. IV.4.9.4). “Стенки” таких каналов относительно “гладкие” (рис. IV.4.9.4,б) и по ним, как представлялось, и должен происходить основной перенос ионов Na в структуре этого типа. Отметим, что все соединения семейства $\text{Na}_3\text{MT}_4\text{O}_{12}$ ($T = \text{Si}, \text{Ge}$) имеют аналогичную структуру.

Координаты атомов Na и заселенность позиций (p) в $\text{Na}_3\text{MSi}_4\text{O}_{12}$
(по данным [18]) при комнатной температуре

Атомы	Позиции	x/a	y/a	z/c	p
$\text{Na}_3\text{YSi}_4\text{O}_{12}$: пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = 22,062 \text{ \AA}$, $c = 12,621 \text{ \AA}$					
Na1	6b	0,07158	0,13947	0,86048	1
Na2	6b	0	0	0	1
Na3	36f	0	0	0,250	1
Na4	18c	0,27517	0	0,750	1
Na5	36f	0,3350	0,1889	0,2799	1/3
Na6	36f	0,328	0,15601	0,139	1/3
$\text{Na}_3\text{ScSi}_4\text{O}_{12}$: пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = 21,679 \text{ \AA}$, $c = 12,446 \text{ \AA}$					
Na1		0,07438	0,14103	0,8606	1
Na2	6b	0	0	0	1
Na3	36f	0	0	0,250	1
Na4	18c	0,28213	0	0,750	1
Na5	36f	0,3387	0,1849	0,2910	1/3
Na6	36f	0,327	0,1587	0,153	1/3

Детальные измерения проводимости поли- и монокристаллических образцов позволили глубже уяснить природу ионного транспорта в пентасиликатах (германатах) натрия. Впервые, для Na,Y- и Na,Gd-силикатов отмечалась аномалия проводимости при 130–150°C [3, 13, 20] (рис. IV.4.9.3). Изменение хода кривой $\sigma(T)$ сопровождается тепловыми эффектами при $T \sim 164^\circ\text{C}$ на кривых ДСК с $\Delta Q = 0,19$ и $0,17$ кДж/моль для Na,Y- и Na, Gd-силикатов соответственно [13]. Структурные исследования указывают на присутствие при комнатной температуре небольшого числа слабых отражений, которые исчезают при высоких температурах [19, 21]. Детальное изучение температурной зависимости интегральной интенсивности отражений 045 и 0015 показало, что они исчезают в интервале 130–150°C для разных кристаллов $\text{Na}_3\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ ($M = \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Lu}$). Наблюдаемые структурные переходы можно отнести к фазовым переходам типа “беспорядок—беспорядок”, которые сопровождаются повышением симметрии в расположении ионов натрия.

Измерения проводимости монокристаллов также подтверждают существование фазового перехода [20] и в то же время указывают на зависимость проводимости от кристаллографического направления [22–24] (рис. IV.4.9.5). Действительно, из рассмотрения кристаллической структуры (см. рис. IV.4.9.4) можно сделать заключение, что одномерные каналы проводимости (включающие позиции Na5 и Na6) направлены вдоль оси c , поэтому и максимальное значение σ должно наблюдаться в этом направлении. Однако отсутствие резкой анизотропии электропроводности указывает на важную роль позиций Na4 в транспорте

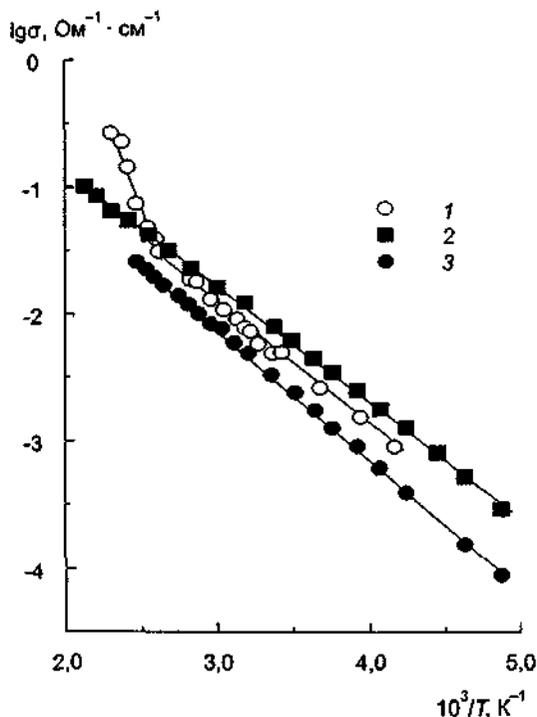


Рис IV 495 Температурные зависимости проводимости монокристаллов $\text{Na}_3\text{YSi}_4\text{O}_{12}$

1 — $\sigma \parallel$ оси c (по данным [20]), 2 — $\sigma \perp$ оси c (по данным [24]), 3 — $\sigma \parallel$ оси c (по данным [24])

катионов натрия [19, 25]. С целью уточнения структурного механизма переноса Na^+ Атом-мяном с соавторами [26–30] был проведен комплекс исследований на натриевых и серебро-замещенных ТЭЛ $\text{A}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$).

Кристаллы $\text{Ag}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ получали путем ионного обмена в расплаве 5 мол.% $\text{AgNO}_3 + 95$ мол.% NaNO_3 при выдержке в течение 1 ч при 310°C (кинетика процесса изучалась в работе [31]). Близость параметров элементарных ячеек натрий- и серебросодержащих образцов позволяет использовать результаты, полученные на Ag-силикатах, для трактовки данных, характеризующих Na-силикаты. Благодаря большой рассеивающей способности атомов Ag (в рентгенодифракционных экспериментах), удалось выявить [30] наиболее заселенные участки каналов проводимости с визуализацией междоузельных позиций высокотемпературной фазы.

Как уже отмечалось, позиции Na5 и Na6 отвечают положениям проводящих ионов в обширной цилиндрической полости структуры, параллельной оси c . С ростом температуры заселенность этих позиций практически не изменяется ($p \approx 1/3$). При замещении Na^+ на Ag^+ появляются новые междоузельные позиции $\text{Ag}(\text{Na})4\text{A}$ и $\text{Ag}(\text{Na})4\text{B}$, которые расположены почти на прямой линии Na4—Na5 (рис. IV.4.9.6). Следовательно, в каркасной структуре $\text{Na}_5\text{MT}_4\text{O}_{12}$ можно выделить три типа каналов: I включает позиции Na1—Na3, II образован позициями Na5—Na6—Na6'Na5'...Na5''—Na6'', расположен параллельно оси c , III содержит междоузельные позиции и соединяет каналы II типа. Канал типа III включает позиции Na5—Na4B—Na4A—Na4—Na4A'—Na4B'—Na5'' и расположен под углом 70° к оси c , и именно этому каналу отводится основная роль в осуществлении ионного транспорта в рассматриваемой каркасной структуре.

Отметим, что замещение Na^+ в позициях Na1—Na3 на катионы серебра также указывает на достаточно высокую подвижность катионов Na1, Na2 и Na3 в противоположность ранее высказываемым утверждениям о “неподвижности” этих ионов.

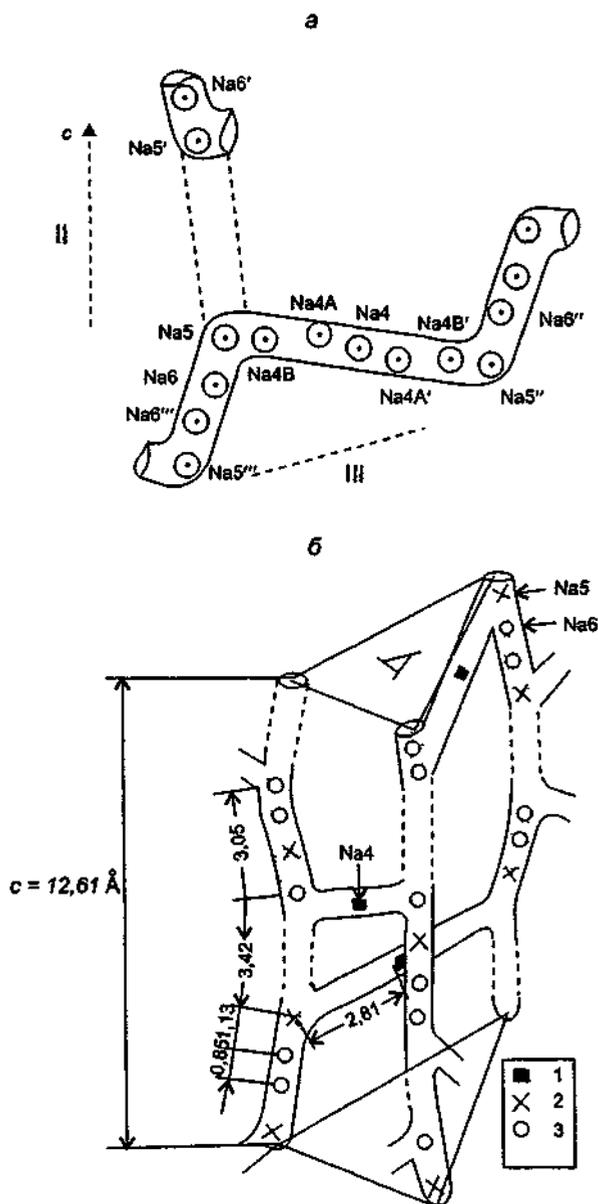


Рис IV 496 Фрагмент каналов II и III в структуре $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ (a) и схема расположения позиций (с учетом междуузельных подвижных ионов в каналах) (б)

Цифрами II и III обозначены направления каналов (по [26, 30]) 1 — полностью занятая позиция, 2 — частично занятая позиция, 3 — вакансия

Определяющая роль позиций Na4 в процессах переноса проявляется и в наблюдаемой зависимости электрофизических параметров от природы катиона М, так как только Na4-полиэдры связаны с М-октаэдрами по общим ребрам. Увеличение расстояния М—Na4 коррелирует с возрастанием E_a соответствующих ТЭЛ: так, в $\text{Na}_5\text{ScSi}_4\text{O}_{12}$ длина связи $l(\text{Na4—$

Sc) = 3,32 Å, что на 0,13 Å меньше расстояния $l(\text{Na4}—\text{Ho})$ и на 0,14 Å — $l(\text{Na4}—\text{Yb})$ при 300 К [26]. Минимальная энергия активации проводимости для $M = \text{Dy}$ согласуется с недозаселенностью в кристалле $\text{Na}_3\text{DySi}_4\text{O}_{12}$ позиций Na4 [26, 32].

ТЭЛ $\text{Na}_3\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ нестабильны на воздухе и в контакте с металлическим натрием, что затрудняет их использование в электрохимических устройствах [33, 34] Для повышения стойкости ТЭЛ использовали замещение M^{3+} на Zr^{4+} [4, 35]

В системе $\text{Na}_{3-x}\text{Y}_{1-x}\text{Si}_{12-y}\text{P}_y\text{O}_9$ были найдены [36–40] составы, имеющие структуру, близкую к $\text{Na}_3\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ Электропроводность $\text{Na}_{5,20}\text{Y}_{0,80}\text{Si}_{3,60}\text{P}_{0,40}\text{O}_{12}$ составляет (при 300°C) $\sigma = 0,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ с энергией активации 0,3 эВ Изученные силикофосфаты позволили синтезировать высокопроводящую стеклокерамику на основе $\text{Na}_3\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ ($M = \text{Y, Sc, In, Gd, Sm, La}$) [36, 38, 41] Ионпроводящую фазу состава $\text{Na}_3,75\text{M}_{0,75}\text{Si}_3\text{O}_9$ удалось получить золь-гель методом [42] $\sigma = 4,82 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300°C

Большой цикл работ Компана с соавторами [43–49] посвящен изучению подвижной натриевой подрешетки оптическими спектроскопическими методами Из рассмотрения решетки кристаллов $\text{Na}_3\text{MSi}_2\text{O}_{12}$ (см рис IV 4 9 4) следует, что для иона M^{3+} вклад в кристаллическое поле за счет катионов натрия сравним с вкладом отдельного кислородного лиганда первой координационной сферы Это позволяет использовать редкоземельные ионы (Gd, Eu) решетки в качестве спектрального зонда для исследования особенностей поведения Na-подрешетки

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Shannon R D, Chen H - Y, Berzins T // Mat Res Bull 1977 Vol 12 P 969
- 2 Shannon D, Taylor B E, Gier T E et al // Inorg Chem 1978 Vol 17, N 4 P 958
- 3 Hong H Y - P, Kafalas J A Bayard M // Mat Res Bull 1978 Vol 13, N 8 P 757
- 4 Леонова Л С, Ткачева Н С, Берстенко В И и др // Электрохимия 1979 Т 15, № 9 С 1389
- 5 Демьянец Л Н, Мельников О К, Максимов Б А и др // Кристаллография 1981 Т 26, № 4 С 735
- 6 Максимов Б А, Литвин Б Н, Илюхин В В, Белов Н В // Кристаллография 1969 Т 14, № 3 С 498
- 7 Максимов Б А, Литвин Б Н, Илюхин В В, Белов Н В // Там же С 534
- 8 Мельников О К, Тимофеева В А, Быков А Б, Иванов-Шниц А К // Докл АН СССР 1981 Т 254, № 3 С 640
- 9 Bentzen J J, Nickolson P S // Mat Res Bull 1980 Vol 15, N 12 P 1737
- 10 Bentzen J J, Nickolson P S // Mat Res Bull 1982 Vol 17, N 4 P 541
- 11 Vizzo S J, Kennedy J H // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 885
- 12 Yamashita K, Nickolson P S // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 2 P 115
- 13 Fakhri Bourguiba N, Gharbi N, Smiri-Doggy L, Boilot J P // Mat Res Bull 1988 Vol 23, N 8 P 1185
- 14 Sadaoka Y, Matsuguchi M, Sakai Y, Komatsubara K // J Mat Sci 1992 Vol 27, N 18 P 5045
- 15 Максимов Б А, Харитонов Ю А, Белов Н В // Докл АН СССР 1973 Т 213, № 5 С 1072
- 16 Максимов Б А, Меринов Б В, Боровков В С и др // Кристаллография 1979 Т 24, № 2 С 265
- 17 Максимов Б А, Белов Н В // Докл АН СССР 1981 Т 261, № 3 С 623
- 18 Меринов Б В, Максимов Б А, Белов Н В // Докл АН СССР 1988 Т 255, № 3 С 577
- 19 Махитов В А, Petrov I V, Rabenau A, Schulz H // Solid State Ionics 1982 Vol 6, N 3 P 195
- 20 Иванов-Шниц А К // Физ тв тела. 1981 Т 23, № 2 С 152
- 21 Пономарев В И // Письма в Журн эксперим и теор физики 1984 Т 10, № 6 С 345
- 22 Иванов-Шниц А К Ионный перенос в твердых электролитах со структурным и примесным разупорядочением Докт дис Свердловск, 1990
- 23 Beyeler H U, Shannon R D, Chen H - Y // Appl Phys Lett 1980 Vol 37, N 10 P 934
- 24 Beyeler H U, Shannon R D, Chen H - Y // Solid State Ionics 1981 Vol 3/4, pt I P 223
- 25 Beyeler H U, Hibma T // Solid State Commun 1978 Vol 27, N 6 P 641
- 26 Атовмян Л О, Филипенко О С, Пономарев В И и др // Докл АН СССР 1981 Т 261, № 4 С 874
- 27 Атовмян Л О, Филипенко О С, Пономарев В И и др // Докл АН СССР 1982 Т 262, № 3 С 638
- 28 Пономарев В И, Филипенко О С, Чехлов А Н, Атовмян Л О // Хим физика. 1983 Т 2, № 12 С 1603
- 29 Atoutyan L O, Filipenko O S, Ponomarev V I et al // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 2 P 137
- 30 Филипенко О С, Атовмян Л О, Пономарев В И и др // Кристаллография 1988 Т 33, № 1 С 82
- 31 Yamashita K, Nickolson P S // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 1 P 121
- 32 Атовмян Л О // Тез докл VII Всесоюз конф по физ химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов Л, 1983 С 8
- 33 Palanisamy T, Kerr R L, Maloy J T // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 427

- 34 Palanisamy T, Kerr R.L., Maloy J.T // J Electrochem. Soc. 1981 Vol 128, N 10 P. 2090
 35 Леонова Л.С., Ткачева Н.С., Уткин Е.А. // Электрохимия. 1987 Т. 23, № 11 С. 130
 36 Banks E, Kim C.H // J Electrochem. Soc. 1985 Vol. 132, N 11. P. 2617.
 37 Yamashita K, Okura S, Umegaki T, Kanazawa T // Solid State Ionics. 1988 Vol. 26, N 4. P. 279.
 38 Yamashita K, Nojiri T, Umegaki T, Kanazawa T // Solid State Ionics. 1989 Vol 35, N 3/4 P 299
 39 Kakuta T., Yamashita K., Matsuda M., Umegaki T // Phosphorus Res. Bull. 1993. Vol 3. P. 103.
 40 Suda S., Iwaida M., Yamashita K., Umegaki T // Solid State Ionics. 1989. Vol. 69. N 2. P. 101.
 41 Yamashita K., Umegaki T., Tanaka M. et al. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143, N 7. P. 2180.
 42 Okura S., Tanaka M., Kanazawa H., Sadah G // Solid State Ionics 1996. Vol. 86/88, pt 1. P. 511
 43 Компан М.Е., Венус Г.Б., Димитрова О.В. // Физ. тв. тела. 1988. Т. 30. № 8. С. 2454.
 44 Компан М.Е., Венус Г.Б. // Физ. тв. тела. 1980 Т. 32, № 11 С. 3214.
 45 Компан М.Е., Венус Г.Б., Димитрова О.В. // Письма в Журн. exper. и теор. физики. 1990. Т. 52, № 11 С. 1185
 46 Компан М.Е., Венус Г.Б. // Электрохимия. 1990 Т. 26, № 11. С. 1484
 47 Компан М.Е., Венус Г.Б., Михельсон В.Т. // Физ. тв. тела. 1990. Т. 32, № 3 С. 889.
 48 Компан М.Е., Венус Г.Б. // Журн. exper. и теор. физики. 1992 Т. 101. вып.4 С. 1424
 49 Компан М.Е., Венус Г.Б. // Журн. exper. и теор. физики. 1993 Т. 104, № 5 С. 3693

4.10. Натрийпроводящие материалы в оксидных системах

В последние годы поиск новых ионпроводящих материалов активно ведется среди разных оксидных композиций (см., например, §3.12 и 3.13 гл. IV). Не претендуя на полноту картины, рассмотрим различные натрийсодержащие двойные и тройные оксидные системы, в которых обнаружены вещества с достаточно высокой электропроводностью.

4.10.1. Силикаты в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{M}_n\text{O}_m$ ($M = \text{Zn}, \text{Be}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Y}$). В системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{M}_n\text{O}_m$ существуют соединения с каркасной структурой, образованной из сочлененных вершинами тетраэдров SiO_4 и MO_4 . Как известно, $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ имеет две разные кристаллографические модификации: низкотемпературную (А-тип) [1, 2] и высокотемпературную (С-тип) [3], но они являются производными от структуры кристобалита. В твердых растворах $\text{Na}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Si}_{2-x/2}\text{O}_4$ по мере уменьшения концентрации натрия в образцах происходит изменение структурного типа от А к С при $x=1,90$ [3, 4]. Соответствующие изменения параметров проводимости показаны на рис. IV.4.10.1, из которого видно, что максимум

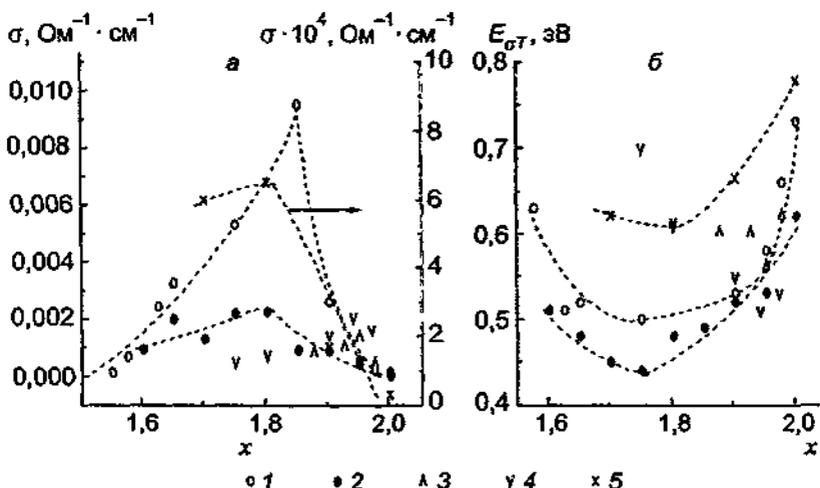


Рис IV.4.10.1 Композиционные зависимости проводимости при $T=300^\circ\text{C}$ (а) и энергии активации (б) систем $\text{Na}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Si}_{2-x/2}\text{O}_4$ (1), $\text{Na}_x\text{Be}_{1-x}\text{Si}_{2-x/2}\text{O}_4$ (2), $\text{Na}_x\text{ZnSi}_{1-x}\text{P}_{1-x/2}\text{O}_4$ (3), $\text{Na}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{SiO}_4$ (4) и $\text{Na}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{2-x/2}\text{O}_4$ (5) (по данным [3–6]).

$\sigma(300^\circ\text{C}) = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ достигается при $x = 1,85$, т.е. отвечает области существования С-типа структуры. Следует отметить несовпадение величин концентрации Na, отвечающих максимуму σ и минимуму энергии активации. Гринс показал [4, 5], что замещения $\text{Zn} \rightarrow \text{Ga}$ и $\text{Si} \rightarrow \text{P}$ не приводят к существенному изменению электропроводности, однако $E_{\sigma T}$ возрастает с увеличением степени замещения цинка.

Для системы $\text{Na}_x\text{Mg}_{x/2}\text{Si}_{2-x/2}\text{O}_4$ Шенноном были получены [6] аналогичные композиционные зависимости транспортных параметров, что подтверждается данными на рис. IV.4.10.1. Минимум энергии активации проводимости ($E_{\sigma T} = 0,61$ эВ) наблюдается при $x = 1,80$ с соответствующим значением проводимости $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C .

Фростунг с соавторами [7, 8] изучили систему $\text{Na}_x\text{Be}_{x/2}\text{Si}_{2-x/2}\text{O}_4$: при $1,80 \leq x \leq 2,00$ твердые растворы относятся к С-типу. Максимум проводимости составляет $\sigma(300^\circ\text{C}) = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $x = 1,8$. Энергия активации уменьшается от 0,62 эВ при $x = 2,00$ до 0,49 эВ при $x = 1,80$ (рис. IV.4.10.1). Поскольку предэкспоненциальный коэффициент σ_0 слабо меняется при изменении x , то основное возрастание проводимости связано с уменьшением $E_{\sigma T}$.

Для соединения $\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$ (синтетический чкаловит [9]) были найдены [7] следующие параметры электропроводности: $\sigma(300^\circ\text{C}) = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ с энергией активации 0,65 эВ. Монокристаллы $\text{Na}_{10}\text{Be}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ были выращены [10] охлаждением расплава состава $\text{Na}_2\text{BeSiO}_4 \cdot 20\text{Na}_2\text{O}_3$ со скоростью 2 град./ч. Их кубическая фаза показывает [10] $\sigma(300^\circ\text{C}) = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $E_{\sigma T} = 0,62$ эВ.

Натрий-алюминиевые силикаты из системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ также имеют каркасные структуры и поэтому рассматривались как потенциальные ТЭЛ. Твердые растворы на основе карнегита $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x < 0,7$) [11] обладают ионной проводимостью порядка $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C [12], что на два порядка превышает величину σ чистого карнегита. Различные замещения ($\text{Si} \rightarrow \text{Ti}$, $\text{Al} \rightarrow \text{Ca}$, Al , $\text{Si} \rightarrow \text{Ca}$, P) приводят лишь к ухудшению транспортных свойств [12, 13]. Материалы фазы нефелина $\text{Na}_{2-x}\text{Al}_{8-x}\text{Si}_{8+x}\text{O}_{32}$ ($0 < x < 2$) были получены в виде монокристаллов при охлаждении раствора в расплаве NaVO_3 [14], что позволило установить анизотропию проводимости. Для наиболее проводящего состава $\text{Na}_{0,9}\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{1,1}\text{O}_4$ электропроводность вдоль оси c составляет около $7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 300°C), т.е. на 4 порядка превышает величину σ , измеренную перпендикулярно оси c . В [15] сообщалось о проводимости $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$: $\sigma(330^\circ\text{C}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ с энергией активации 0,56 эВ.

Анализ кристаллической структуры содалита $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, проведенный Макмиланом с сотр. [16], и силиката $\text{Na}_3\text{YSi}_6\text{O}_{15}$, осуществленный Хайле с соавторами [17], указывает на высокую подвижность ионов натрия.

Электропроводность монокристаллов $\text{NaLiZrSi}_6\text{O}_{15}$ была измерена [18] вдоль различных кристаллографических направлений, и она уменьшается в последовательности $\sigma[[001]] > \sigma[[010]] > \sigma[[100]]$. Наибольшая $\sigma(900^\circ\text{C}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

4.10.2. Фосфаты в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_n\text{O}_m$. Бурмакиным с сотр. [19–22] была изучена электропроводность пирофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, как чистого, так и легированного разными модифицирующими добавками. Концентрационные зависимости натрий-катионной проводимости твердых растворов на основе пирофосфата натрия в системах $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$) и $\text{Na}_{4-x}\text{P}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) показаны на рис. IV.4.10.2. Изотермы электропроводности имеют характерный колоколообразный вид с максимумом примерно на середине области существования твердых растворов. Максимальная ширина однофазных областей наблюдается в случае $\text{M} = \text{Cd}, \text{Ca}$ и Cr (табл. 1), что объясняется близостью ионных радиусов замещаемого и замещающих катионов. На температурных кривых $\sigma(T)$ отмечаются изломы, соответствующие фазовым превращениям в

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и в соответствующих твердых растворах. Максимальные значения для высокотемпературных фаз композиций $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ $\sigma = 1,65 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 700°C были найдены для кадмийсодержащих электролитов и отвечают однофазному составу с наибольшей концентрацией кадмия [21]. Для систем $\text{Na}_{4-x}\text{A}_x\text{P}_2\text{-xO}_7$ наибольшие значения $\sigma = 1,35 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 700°C обнаружены в хромсодержащих материалах (рис. IV.4.10.2). В высокотемпературной области важным фактором, влияющим на транспортные свойства, является размерный фактор: введение более крупных катионов M^{2+} сопровождается увеличением энергии активации проводимости в ряду $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Pb}$, а также замещение катионами A^{6+} катионов P^{5+} .

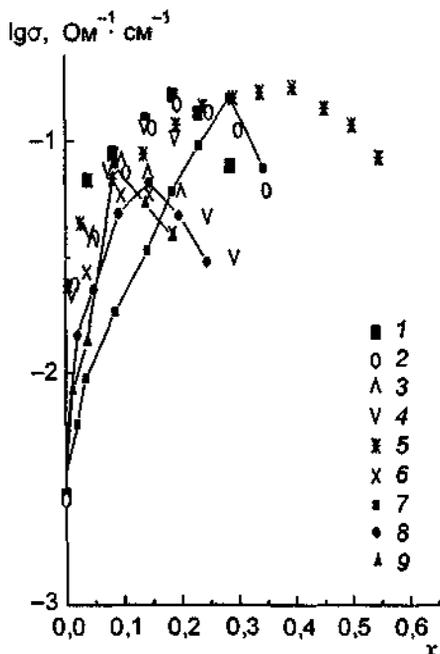


Рис. IV.4.10.2. Концентрационные зависимости проводимости систем на основе $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при $T=700^\circ\text{C}$ (по данным [20–22]).

1 — $\text{Na}_{4-2x}\text{Ca}_x\text{P}_2\text{O}_7$; 2 — $\text{Na}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$; 3 — $\text{Na}_{4-2x}\text{Sr}_x\text{P}_2\text{O}_7$; 4 — $\text{Na}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$; 5 — $\text{Na}_{4-2x}\text{Cd}_x\text{P}_2\text{O}_7$; 6 — $\text{Na}_{4-2x}\text{Pb}_x\text{P}_2\text{O}_7$; 7 — $\text{Na}_{4-x}\text{Cr}_x\text{P}_{2-x}\text{O}_7$; 8 — $\text{Na}_{4-x}\text{Mo}_x\text{P}_{2-x}\text{O}_7$; 9 — $\text{Na}_{4-x}\text{W}_x\text{P}_{2-x}\text{O}_7$.

Таблица 1. Ионные радиусы и значения x , отвечающие границам однофазных твердых растворов на основе $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [20–22]

$\text{M} \rightarrow \text{Na}, \text{A} \rightarrow \text{P}$	$r_{\text{и}}, \text{Å}$	x
Na^+	0,97	—
Mg^{2+}	0,66	0,25
Sr^{2+}	1,12	0,15
Ba^{2+}	1,34	0,10
Zn^{2+}	0,74	0,25
Cd^{2+}	0,97	0,30
Pb^{2+}	1,20	0,15
Ca^{2+}	0,99	0,25
Sr^{2+}	1,12	0,30
P^{5+}	0,35	—
Cr^{6+}	0,52	0,35
Mo^{6+}	0,62	0,20
W^{6+}	0,62	0,15

В аналогичных системах $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{---A}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Mn, Co, Ni}$) были синтезированы [23, 24] двойные фосфаты типа $\text{Na}_{8-2x}\text{A}_{4+x}(\text{P}_2\text{O}_7)_6$, имеющие трехмерную каркасную структуру из P_2O_7 -групп и MO_6 -полиэдров. Монокристаллы натрий-железистого дифосфата $\text{Na}_7\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ были синтезированы раствор-расплавным методом: исходная смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 12\text{NaPO}_3$ плавилась при 720°C и медленно охлаждалась со скоростью 1 град./ч до 500°C . Затем температура продукта понижалась до комнатной со скоростью 100 град./ч. Ионы Na^+ располагаются в каналах, параллельных оси c , и обеспечивают ионную проводимость: $\sigma = 3,02 \cdot 10^{-6}$, $5,01 \cdot 10^{-5}$ и $5,62 \cdot 10^{-6}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ при 300°C для $\text{Na}_{6,10}\text{Mn}_{0,95}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$, $\text{Na}_{7,04}\text{Co}_{0,48}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ и $\text{Na}_{7,52}\text{Ni}_{0,24}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ соответственно. Структурная разупорядоченность натриевой подрешетки была установлена для $\text{Na}_7\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [25]. Бираппа с соавторами [26–28] сообщили о синтезе разнообразных пирофосфатов типа $\text{Na}_2\text{M}^{2+}\text{Zr}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$), $\text{Na}_2\text{H}_3\text{Al}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, NaFP_2O_7 , обладающих высокой ионной проводимостью. Монокристаллы пирофосфатов были выращены в тефлоновом контейнере при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ и давлении $100\text{--}250$ атм. Оксиды и нитриды соответствующих элементов растворяли в 85%-ной ортофосфорной кислоте; кристаллизация происходила спонтанно при плавном повышении температуры, и размеры полученных кристаллов $0,5\text{--}6$ мм.

Сложные ортодифосфаты типа $\text{Na}_7(\text{MP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ($M = \text{Al, Cr, Fe}$) характеризуются каркасной структурой, построенной из $(\text{MP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ -единиц [29]. Ортодифосфаты $\text{Na}_7(\text{MP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ($M = \text{Cr, Fe}$) были получены в виде монокристаллов с помощью раствор-расплавной методики из раствора $\text{M}_2\text{O}_3:\text{NaH}_2\text{PO}_4:\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Шихта нагревалась до $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$, а затем охлаждалась со скоростью 80 град./ч. Полученные кристаллы имели форму тетрагональных призм и размеры до 5 мм.

Проводимость изученных соединений не очень велика ($\sigma = 5,9 \cdot 10^{-6}$, $4,4 \cdot 10^{-5}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ при 300°C для Cr- и Fe-содержащих материалов соответственно), что связано с достаточно узкими "окнами проводимости". Системой больших каналов обладает еще один ортодифосфат $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ [30], однако о его транспортных свойствах не сообщалось.

Натриевые фосфаты-бораты [31] показывают высокие значения электропроводности: $\sigma(300^\circ\text{C}) \approx 1 \cdot 10^{-2}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ для $\text{Na}_6\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, $\sigma(300^\circ\text{C}) \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ для $\text{Na}_6\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, в то время как фосфаты-ниобаты [32] и фосфаты-ванадаты [33] натрия — намного более низкие: $\sigma(400^\circ\text{C}) = 3,0 \cdot 10^{-5}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ для $\text{Na}_4\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$, $\sigma(400^\circ\text{C}) = 8,4 \cdot 10^{-5}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ для $\text{Na}_4\text{Nb}_2\text{P}_6\text{O}_{23}$, $\sigma(300^\circ\text{C}) = 3,05 \cdot 10^{-5}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ для $\text{Na}_2\text{V}(\text{PO}_4)_2$.

Для фторфосфата натрия $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ величина $\sigma(300^\circ\text{C})$ составляет $9 \cdot 10^{-7}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [34], а для $\text{Na}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ она равна $2,3 \cdot 10^{-7}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [35].

Несколько соединений было исследовано в системе $\text{Na}_2\text{O}\text{---}\text{P}_2\text{O}_5\text{---}\text{TiO}_2$. Двойной оксиортофосфат натрия и титана NaTiOPO_4 относится к соединениям, в основе строения которых лежит каркасная структура из тетраэдров PO_4 и октаэдров TiO_6 [36] (этому классу соединений принадлежит известный нелинейный кристалл КТР — KTiOPO_4). Наиболее благоприятный путь для транспорта катионов натрия лежит в направлении вдоль оси a , при этом проводимость составляет около $4 \cdot 10^{-3}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ при 520°C . Для соединения $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_3$ $\sigma(250^\circ\text{C}) = 2,7 \cdot 10^{-5}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [37].

4.10.3. Арсенаты в системах $\text{Na}_2\text{O}\text{---}\text{As}_2\text{O}_5\text{---}\text{M}_n\text{O}_m$. Как уже отмечалось в § 4, раздел 4.4, фосфаты $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Cr, Fe, Sc}$) имеют структуру типа NASICON и обладают достаточно хорошими параметрами ионного переноса. Структура аналогичных арсенатов $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{AsO}_4)_3$ ($M = \text{Al, Ga, Cr, Fe}$) отличается от структуры фосфатов: арсенаты имеют две модификации — низкотемпературную, типа граната (I), и высокотемпературную ромбоэдрическую (II) [38, 39]. Для $M = \text{Al, Ga}$ соединения кристаллизуются только в фазе II. Фаза I — плохопроводящая ($\sigma \sim 10^{-6}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ при 300°C), в то время как проводимость фазы II на три порядка выше. Параметры электропроводности приведены в табл. 2. В $\text{Na}_7\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{AsO}_4)_3$ происходит переход части трехвалентного железа в двухвалентное, что приводит к увеличению содержания натрия [40–42].

Таблица 2. Параметры проводимости $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{AsO}_4)_3$ [39, 40]

Состав	$\sigma(150^\circ\text{C}), \text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma(300^\circ\text{C}), \text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{CT}}, \text{эВ}$
I- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	0,52
II- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	0,48
II- $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Fe}_{1,2}(\text{AsO}_4)_3$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	0,46
II- $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,71

4.10.4. Германаты в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{M}_n\text{O}_m$ ($M = \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Be}$). Твердые растворы $\text{Na}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{Na}_x\text{Zn}_{x/2}\text{Ge}_{1-x/2}\text{O}_2$ при $0,6 \leq x \leq 1$ имеют структуру кристобалита [1, 4, 43], так же как и нестехиометрические фазы $\text{Na}_x\text{Zn}_{x/2}\text{Ge}_{2-x/2}\text{O}_4$ [1, 4, 44] и соединение $\text{Na}_2\text{BeGeO}_4$ [45]. Электропроводность изученных материалов составляет (при 300°C): $\sigma = 1,7 \cdot 10^{-3}$, $9,53 \cdot 10^{-3}$ и $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $\text{Na}_{0,90}\text{Zn}_{0,45}\text{Ge}_{0,55}\text{O}_2$, $\text{Na}_{1,85}\text{Zn}_{0,925}\text{Ge}_{1,025}\text{O}_2$ и $\text{Na}_2\text{BeGeO}_4$ соответственно.

4.10.5. Титанаты в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{M}_n\text{O}_m$. В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ существует несколько соединений [46], среди которых слоистый титанат $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [47]. Для увеличения его электропроводности, которая составляет лишь $5,53 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C [47], производили допирование ионами Nb^{5+} . В результате нестехиометрическая фаза $\text{Na}_{1,7}(\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_3\text{O}_7$ показывала $\sigma = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C.

Тройные оксиды из систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{M}_n\text{O}_m$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{Li}$) изучались в [48–56]. Одномерный ионный проводник $\text{Na}_{0,70}\text{Ga}_{0,72}\text{Ti}_{0,29}\text{O}_8$ был получен [52] методом спонтанной кристаллизации в платиновом тигле из смеси Na_2CO_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 . При 1400°C происходило испарение Na, поэтому в шихте был избыток по соде. Рост кристаллов проходил при медленном охлаждении до 1100°C; выросшие “иглы” имели размеры до 15 мм в длину и 2×3 мм в поперечном сечении.

Игольчатые монокристаллы одномерного проводника $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ могут быть получены как методом твердофазного синтеза (отжиг шихты в запаянной капсуле при 1300°C в течение 48 ч), так и раствор-расплавным методом (медленное охлаждение расплавленной смеси из 30 мол.% $(\text{Na}_2\text{O})(\text{TiO}_2)(\text{Al}_2\text{O}_3)$ и растворителя 70 мол.% $(\text{Na}_2\text{O})(\text{MoO}_3)_{1,5}$) [53].

Как правило, нестехиометрические фазы характеризуются высокими значениями σ , что согласуется с неполным заселением позиций в натриевой подсистеме. В то же время следует отметить, что многие натриевые титанаты демонстрируют существенную анизотропию проводимости, поскольку для них свойственно наличие анионных остовов, представляющих трехмерные каркасы или слоистые композиции [57–63]. В табл. 3 приведены характеристические параметры электропроводности ряда изученных систем.

Таблица 3. Параметры проводимости натриевых титанатов

Состав	$\sigma(300^\circ\text{C}), \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E_{\sigma T}, \text{ эВ}$	Литература
$\text{Na}_{8+0,5}\text{Mg}_{0,25}\text{Ti}_{4,75}\text{O}_{14}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,75	[49]
$\text{Na}_{8+0,5}\text{Zn}_{0,25}\text{Ti}_{4,75}\text{O}_{14}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,78	[49]
$\text{Na}_{0,68}\text{Mg}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,5	[49]
$\text{Na}_{0,72}\text{Fe}_{0,28}\text{Ti}_{0,72}\text{O}_2$	$9 \cdot 10^{-3}$	0,32	[50]
$\text{Na}_{4,4}\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_{4,8}\text{O}_{12}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,62	[49]
$\text{Na}_{4,6}\text{Zn}_{0,3}\text{Ti}_{4,7}\text{O}_{12}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,62	[49]
$\text{Na}_4\text{MgTi}_3\text{O}_9$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,71	[49]
$\text{Na}_{6,1}\text{Mg}_{1,4}\text{Ti}_{4,6}\text{O}_{13,3}\text{F}_{0,7}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,67	[51]
$\text{Na}_{0,7}\text{Ga}_{0,72}\text{Ti}_{0,29}\text{O}_8$	$1 \cdot 10^{-2}$, $\sigma \parallel$ оси <i>b</i> $6,7 \cdot 10^{-6}$, $\sigma \parallel$ оси <i>a</i> $5 \cdot 10^{-6}$, $\sigma \parallel$ оси <i>c</i>	0,25	[52]
$\text{Na}_{0,8}\text{Al}_{4,8}\text{Ti}_{2,2}\text{O}_{12}$	2,0 (измерения при 25°C на частоте 32,5 ГГц)	0,27	[53]
$\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,32}\text{Ti}_{0,68}\text{O}_2$	$8 \cdot 10^{-2}$	0,31	[54]
$\text{Na}_{0,69}\text{Co}_{0,345}\text{Ti}_{0,665}\text{O}_2$	$9 \cdot 10^{-3}$	0,27	[55]
$\text{Na}_{0,6}\text{Cr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_2$	0,12	0,24	[56]

4.10.6. Вольфраматы и молибдаты в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{W}(\text{Mo})\text{O}_3-\text{M}_n\text{O}_m$. Катионный транспорт в Na_2WO_4 и Na_2MoO_4 был изучен Ботелберггом с соавторами [64–68]: характерная особенность температурного поведения электропроводности заключается в наличии двух последовательных фазовых переходов (так называемый бипереход [69]). В промежуточной β -фазе, которая существует в очень узком температурном интервале (около 2°), проводимость выше, чем в низкотемпературной

γ -фазе и высокотемпературной α -фазе (рис. IV.4.10.3). Допирование вольфрамата натрия анионами SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , SeO_4^{2-} приводит к метастабильному значительному расширению области существования β -модификации; такое же влияние оказывает и замена $\text{Na} \rightarrow \text{Li}$. Легирование базового соединения катионами K , Cs приводит к исчезновению β -фазы [68]. Твердые растворы с гетеровалентными замещениями имеют, как правило, лучшие транспортные характеристики в γ -фазе (рис. IV.4.10.3).

Для нестехиометрических фаз $\text{Na}_{1+x}\text{Ta}_{1+x}\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) со структурой пирохлора композиционные зависимости $\sigma(x)$ показаны на рис. IV.4.10.4 [70]. Катионы Na^+ могут занимать 16d- и 8b-позиции в структуре пирохлора, поэтому статистически распределяются в решетке, что и определяет ионный транспорт в исследуемых нестехиометрических фазах. По мере увеличения x уменьшается число вакансий в структуре и ухудшаются условия осуществления переноса заряда.

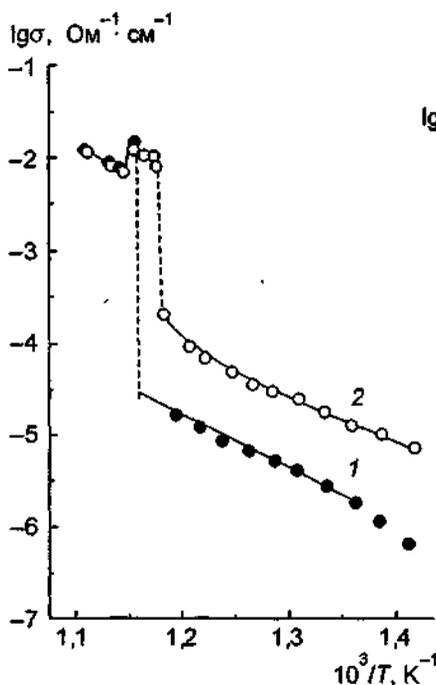


Рис. IV.4.10.3. Температурные зависимости электропроводности Na_2WO_4 (1) и Na_2WO_4 —0,069 мол.% CaWO_4 (2) (по данным [68]).

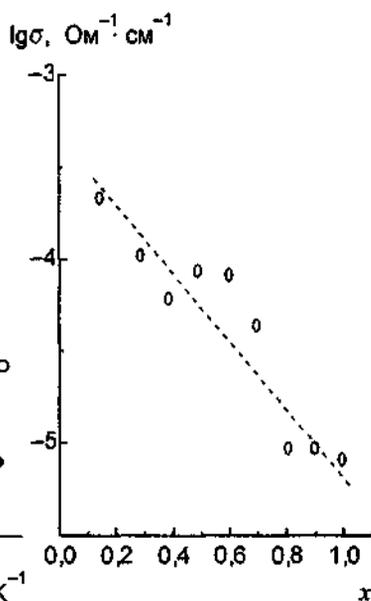


Рис. IV.4.10.4. Концентрационная зависимость проводимости системы $\text{Na}_{1+x}\text{Ta}_{1+x}\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ при $T = 300^\circ\text{C}$ (по данным [70]).

Для комплексных молибдатов $\text{Na}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_2$ величины электропроводности составляют (при 400°C) $9 \cdot 10^{-5}$, $1,2 \cdot 10^{-4}$ и менее $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $\text{M} = \text{Zn}$, Cu и Mg соответственно [71].

Нестехиометрические фазы $\text{Na}_{2,2+x}\text{Zn}_{0,9-3x}\text{Sc}_{1,67x}(\text{MoO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0,3$) и $\text{Na}_{2,2}\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0,9$) имеют проводимость от 10^{-6} до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 300°C), которая возрастает при замещении атома Zn на Sc или Cd (рис. IV.4.10.5) [72]. Молибдат натрия $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ со сложной трехмерной каркасной структурой показывает низкую проводимость $\sigma = 2,38 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 275°C с энергией активации $0,79 \text{ эВ}$ [73].

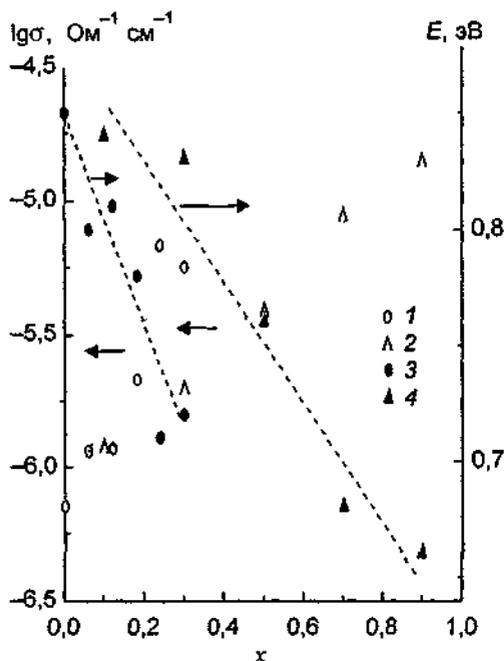


Рис IV 4 10 5 Концентрационные зависимости проводимости (1, 2) и энергии активации (3, 4) твердых растворов $\text{Na}_{2-x}\text{Sc}_{1-6x}\text{Zn}_{0.9-3x}(\text{MoO}_4)_2$ (1, 3) и $\text{Na}_{2-x}\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_{0.9-x}(\text{MoO}_4)_2$ (2, 4) (по данным [72])

4.10.7. Стилбаты в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5$. Кристаллы NaSbO_3 могут существовать в виде как стабильной гексагональной фазы [74], так и метастабильной кубической модификации [75]. Небольшие тонкие пластины ($0,36 \times 0,27 \times 0,01 \text{ мм}^3$) NaSbO_3 были получены медленным охлаждением расплава $\text{NaNO}_3, \text{Sb}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2$ [74]. Проводимость этих фаз существенно различна. $\sigma = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 400°C и $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300°C для гексагональной и кубической фаз соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кузьмин Е А, Илюхин В В, Белов Н В // Кристаллография 1969 Т 13, № 6 С 976
- 2 Симонов М А, Егоров-Тусменко Ю К, Белов Н В // Докл АН СССР 1976 Т 227, № 3 С 600
- 3 Grins J // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 2 P 157
- 4 Frostang S, Grins J, Nygren M // Chem Sci 1988 Vol 28, N 1 P 107
- 5 Grins J // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt 1 P 577
- 6 Shannon R D // Phys Chem Minerals 1979 Vol 4, N 2 P 139
- 7 Frostang S, Grins J, Nygren M // J Solid State Chem 1988 Vol 72, N 1 P 92
- 8 Maksimov B, Tamazyan R, Sirota M I et al // J Solid State Chem 1990 Vol 86, N 1 P 64
- 9 Егоров-Тусменко Ю К, Симонов М А, Белов Н В // Докл АН СССР 1976 Т 227, № 2 С 348
- 10 Eriksson L, Frostang S, Grins J // Acta Cryst 1990 Vol B46, N 6 С 736
- 11 Klungenberg R, Felsche J // J Appl Cryst 1981 Vol 14, N 1 P 66
- 12 Shannon R D, Berzins T // Mat Res Bull 1979 Vol 14, N 3 P 361
- 13 Shannon R D, Fortis C M, Barkley J R // Mat. Res Bull 1980 Vol 15, N 10 P 1467
- 14 Roth G, Bohm H // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt 1 P 553
- 15 Nakayama S, Kawata S, Ichimori T et al // J Ceram Soc Japan 1998 Vol 106 P 715
- 16 McMullin R K, Ghose S, Haga N, Schomaker V // Acta Cryst 1996 Vol B52, N 4 P 616
- 17 Haile S M, Mater J, Wuensch B J, Laudise R A // Acta Cryst 1995 Vol B51, N 5 P 673
- 18 Duba A G, Chose S // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 813
- 19 Шехтман Г Ш, Мецержкова М А, Бурмакин Е И, Есина Н О // Электрохимия 1993 Т 29, № 11 С 1414
- 20 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш, Есина Н О, Антонов Б Д // Электрохимия 1997 Т 33, № 5 С 548

- 21 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1998 Т 34, № 5 С 497
- 22 Бурмакин Е И, Коровенкова Е С, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1988 Т 34, № 5 С 501
- 23 Dridi N, Boukhar A, Réau J M, Holt E M // Solid State Ionics 1998 Vol 107, N 1/2 P 25
- 24 Dridi N, Boukhar A, Réau J M // Solid State Ionics 1998 Vol 110, N 1/2 P 131
- 25 Masquelier C, d'Yvoire F, Rodier N // J Solid State Chem 1991 Vol 95, N 1 P 156
- 26 Gali S, Byrappa K, Gopalakrishna G S // Acta Cryst. 1989 Vol C45, N 11 P 1667
- 27 Gali S, Byrappa K // Acta Cryst 1990 Vol C46, N 11 P 2011
- 28 Byrappa K, Gopalakrishna G S, Umesh Dutt B V // J Mat. Sci 1992 Vol 27, N 16 P 4439
- 29 De la Rochère M, Kahn A, d'Yvoire F, Bretey E // Mat Res Bull 1985 Vol 20, N 1 P 27
- 30 Sanz F, Parada C, Amador U e a // J Solid State Chem 1996 Vol 123, N 1 P 129
- 31 Eichinger G, Deublein G // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 671
- 32 Wang B, Greenblatt M, Yan J // Solid State Ionics 1994 Vol 69, N 1 P 85
- 33 Daidouh A, Veiga M L, Pico C // Solid State Ionics 1998 Vol 106, N 1/2 P 103
- 34 Le Mems J-M, Bohnke O, Courbion G // Solid State Ionics 1998 Vol 111, N 1/2 P 67
- 35 Arli J, Jansen M, Klassen H e a // Z. Anorg Allg Chem 1987 Bd 547 S 179
- 36 Гейфман И Н, Назорный П Г, Ротенфельд М В // Физ тв тела 1994 Т 36, № 12 С 3550
- 37 Bamberger C E, Begun G M, Savin O B // J Solid State Chem 1988 Vol 73, N 2 P 317
- 38 D'Yvoire F, Pintard-Screpel M, Bretey E // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 502
- 39 D'Yvoire F, Bretey E, Collin G // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt II P 1259
- 40 Masquelier C, d'Yvoire F, Rodier N // J Solid State Chem 1991 Vol 95, N 1 P 156
- 41 Masquelier C, d'Yvoire F, Collin G // Solid state ionic materials / Eds B V R Chowdari, M Yahaya, I A Taib, M M Salleh Singapore, 1994 P 167
- 42 Masquelier C, d'Yvoire F, Collin G // J Solid State Chem 1995 Vol 118, N 1 P 33
- 43 Delmas C, Maazaz A, Hagenmuller P // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 83
- 44 Grins J, Nygren M // Ibid P 869
- 45 Grins J // J Solid State Chem 1995 Vol 118, N 1 P 62
- 46 Синтез и свойства соединений ниобия, тантала и титана / Под ред. А. А. Фотиева М., 1974
- 47 Kikkawa S, Yasuda F, Koizumi M // Mat Res Bull 1985 Vol 20, N 10 P 1221
- 48 Налбандян В Б, Авдеев М Ю, Луков В В // Журн неорг химии 1988 Т 43, № 2 С 198
- 49 Налбандян В Б // Изв РАН Неорг материалы 1991 Т 27, № 5 С 1006
- 50 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1985 Т 21, № 6 С 752
- 51 Беляев И Н, Дугин В Э, Налбандян В Б // Изв АН СССР Неорг материалы 1983 Т 19, № 2 С 313
- 52 Chandrashekar G V, Bednowitz A, La Placa S J // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 447
- 53 Fujiki Y, Watanabe M, Onoda Y e a // J Ceram Soc Japan 1990 Vol 98, N 10 P 1179
- 54 Налбандян В Б, Шукаев И Л // Журн неорг химии 1992 Т 37, № 11 С 2387
- 55 Шукаев И Л, Волочаев В А // Журн неорг химии 1995 Т 40, № 12 С 2056
- 56 Авдеев М Ю, Налбандян В Б, Медведев Б С // Неорг материалы 1997 Т 33, № 5 С 595
- 57 Голубев А М, Молчанов В Н, Антипин М Ю, Симонов В И // Кристаллография 1981 Т 26, № 6 С 1254
- 58 Michnie Y, Watanabe M // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt I P 186
- 59 Michnie Y, Watanabe M // Solid State Ionics 1995 Vol 79 P 116
- 60 Michnie Y, Watanabe M // J Solid State Chem 1995 Vol 116, N 2 P 296
- 61 Шилов Г В, Автомян Л О // Кристаллография 1995 Т 40, № 5 С 824
- 62 Byeon S-H, Park K, Itoh M // J Solid State Chem 1996 Vol 121, N 2 P 430
- 63 Wright A J, Greaves C // J Mat Chem 1996 Vol 6, N 11 P 1823
- 64 Bottelberghs P H, Everts E // J Solid State Chem 1975 Vol 14, N 4 P 342
- 65 Bottelberghs P H, van Buren F R // J Solid State Chem 1975 Vol 13, N 3 P 182
- 66 Bottelberghs P H, Broers G H J // Electrochim Acta 1976 Vol 21, N 10 P 719
- 67 Bottelberghs P H // Mat Res Bull 1976 Vol 11, N 3 P 263
- 68 Cahen H T, Bottelberghs P H, Broers G H J // Mat. Res Bull 1977 Vol 12, N 7 P 693
- 69 Гуревич Ю Я, Иванов-Шуц А К, Харкац Ю И // Успехи химии 1981 Т 50, № 11 С 1960
- 70 Grins J, Nygren M, Wallin T // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 423
- 71 Коростелева А И, Коваленко В И, Укше Е А // Изв АН СССР Неорг материалы 1981 Т 17, № 4 С 748
- 72 Grins J, Nygren M // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 859
- 73 Morales J P, Herman L, Wang E e a // Solid State Ionics 1990 Vol 38, N 3/4 P 275
- 74 Wang B, Chen S C, Greenblatt M // J Solid State Chem 1994 Vol 108, N 1 P 184
- 75 Goodenough J B, Hong H Y -P, Kafalas J A // Mat. Res Bull 1976 Vol 11, N 2 P 203

4.11. Другие натрийпроводящие кристаллические материалы

В заключение лишь перечислим еще несколько кристаллических материалов, имеющих неплохие транспортные характеристики, но для которых отсутствуют систематические исследования.

тиофосфат Na_3PS_4 , имеющий $\sigma = 4,17 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 50°C [1]. При фазовом переходе при 161°C наблюдается лишь очень небольшое изменение проводимости, энергия активации в диапазоне $50\text{--}250^\circ\text{C}$ составляет $E_{\sigma T} = 0,42 \text{ эВ}$. Электропроводность достигает $1,55 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 450°C , но самое сильное изменение σ осуществляется в узком температурном интервале $490\text{--}510^\circ\text{C}$. Возможно, это связано с наличием второго фазового перехода, в результате которого в кристаллической структуре происходит существенное ротационное движение анионов;

сульфиды Na_xMS_2 ($M = \text{Zr}, \text{Y}, \text{In}, \text{Sn}$), являющиеся интеркаляционными соединениями [2, 3]. Электронная проводимость, обычно наблюдающаяся в слоистых интеркалатах, в твердых растворах $\text{Na}_x\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{S}_2$ и $\text{Na}_x\text{In}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_2$ подавляется за счет выбранного сочетания катионов M . Коэффициент диффузии для состава $\text{Na}_{0,8}\text{In}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{S}_2$ составляет $D = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ для $\text{Na}_{0,7}\text{In}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{S}_2$ при 25°C [2],

Na_2UBr_6 , который при средних температурах обладает ионной проводимостью порядка $1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [4–6].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Jansen M, Henseler U // J Solid State Chem 1992 Vol 99 P 110
- 2 Colombet P, Danot M, Rouxel J // Mat Res Bull 1979 Vol 14 P 813
- 3 Ghaloun O A, Chevalier P, Trichet L, Rouxel J // J Solid State Chem 1980 Vol 32 P 21
- 4 Fouque Y, Goune-Escard M, Szczepaniak W, Bogasz A // J Chim Physique 1978 Vol 75 P 360
- 5 Bogasz A, Bros J, Goune-Escard M e a // J Phys C Solid State Phys 1980 Vol 13 P 5273
- 6 Hewat A W, Taylor J C, Goune-Escard M e a // J Phys C Solid State Phys 1984 Vol 17 P 4587

4.12. Натрийпроводящие стекла

Натрийпроводящие боратные, силикатные и борсиликатные стекла известны и изучаются в течение длительного времени, однако, как правило, ионная проводимость в них не превышает $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [1] (коэффициент диффузии $D \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ при 420°C для стекла $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$ [2]). Поскольку общая теория стеклообразного строения отсутствует, то поиск новых материалов с суперионной проводимостью ведется на основе главным образом эмпирических соображений.

Трудности построения теории связаны с тем, что наши представления как о строении стекол, так и о процессах диффузии в них заряженных частиц очень несовершенны, что затрудняет установление корреляций типа состав—структура—свойства [3]. Кроме того, существует фундаментальная проблема, связанная с отсутствием хорошо определенной базовой структуры. Например, диффузия натрия в кристалле NaCl может варьироваться введением гетеровалентных примесей без изменения механизма диффузии и матричной структуры, которая определяет параметры диффузии. К сожалению, в стеклах, таких, как натрий-силикатные системы, даже изменение концентрации натрия, не говоря уже о легировании материала двухвалентными катионами, вызывает изменение сетки структуры. На рис. IV.4.12.1 показано изменение модельной (двумерной) структуры стекла при введении натрия в силикатное стекло: некоторые атомы кислорода, которые связывали между собой атомы кремния (мостиковые O), становятся связанными лишь с одним тетраэдрических

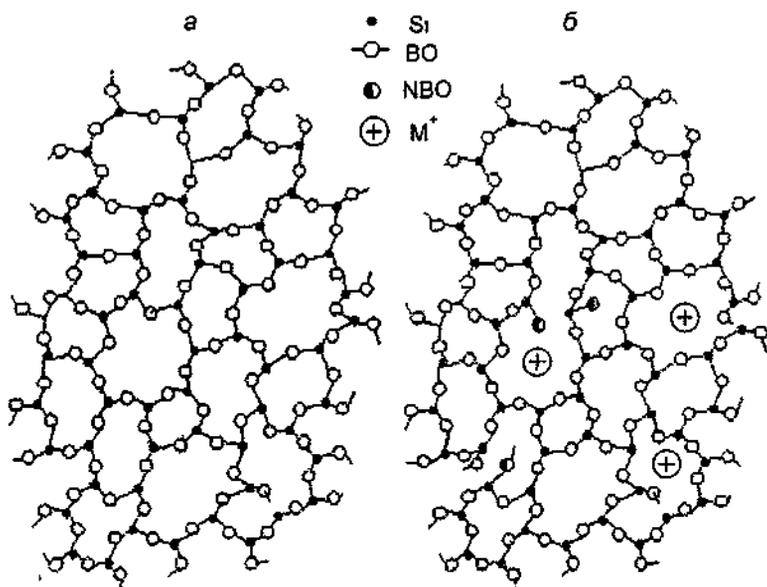


Рис. IV 4 12 1 Схематическое изображение структуры SiO-стекла (а) и натрий-силикатного стекла (б)
 BO — мостиковые ионы кислорода, NBO — немостиковые

кремнием и превращаются в немостиковые атомы O. Натрий в сетке стекла рассматривается как междоузельный ион Na⁺, и его заряд “закрывается” на немостиковом кислороде (конечно, реальная картина намного сложнее, заряд “размазан” по разным атомам). Ясно, что при добавлении Na₂O в сетку SiO₂ расположение атомов не является фиксированным (как в кристалле), а зависит от состава стекла.

Как известно, в простейших оксидных системах, таких как Na₂O—SiO₂ и Na₂O—B₂O₃, проводимость возрастает при повышении содержания оксида натрия, а энергия активации проводимости уменьшается [4], что свидетельствует о значительном изменении структуры стекол. Такая же тенденция сохраняется и в мультикомпонентных системах (см., например, обзорную статью [5]). Для увеличения проводимости в стекла вводили Na-содержащие добавки типа NaCl, NaF и Na₂SO₄, при этом удалось повысить σ приблизительно до $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C.

Для расширения области стеклования используют частичное замещение B₂O₃ на Al₂O₃ [5, 6]. При этом, однако, материалы оказываются менее стойкими к влаге и быстрее кристаллизуются. Наилучшие значения получены для составов 40Na₂O·10B₂O₃·50SiO₂ ($\sigma(300^\circ\text{C}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), 50Na₂O·19Al₂O₃·31SiO₂ ($\sigma(300^\circ\text{C}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и 7,6Na₂Cl₂·30,7Na₂O·61,5B₂O₃ ($\sigma(300^\circ\text{C}) = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) [5].

После синтеза СИП типа NASICON (см. § 4, раздел 4.2) были осуществлены успешные попытки получения стекол аналогичного состава. Состав одного из конечных членов семейства NASICON Na₄ZrO₃O₁₀ записывается в виде 2Na₂O·ZrO₂·3SiO₂. Таким образом, можно синтезировать стекла, содержащие 3 молекулы стеклообразователя SiO₂, одну молекулу наполнителя ZrO₂ и 2 молекулы модификатора Na₂O [7]. Поскольку фосфат является хорошим стеклообразователем, то возможно уменьшить содержание ZrO₂ в стеклах при замене

$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$, т.е. получить стекла состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x/3}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-2x/3}$, близкие к лучшим составам кристаллического NASICON [7]. Проводимость стекол, получивших название NASIGLASS, составляет $\sigma \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C и приведена в табл. 1. Синтез аморфных проводников системы NASICON можно проводить и на основе золь-гель технологии [8, 9] (табл. 1).

Таблица 1. Параметры проводимости стекол типа NASIGLASS [7, 8, 10, 11]

x	$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$E_{gT}, \text{ эВ}$	$T_g, ^\circ\text{C}$
$\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x/3}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-2x/3}$			
3	$(1,23-2,1)\cdot 10^{-3} (300^\circ\text{C})$	0,55	680
2,75	$1,93\cdot 10^{-3} (300^\circ\text{C})$	0,55	762
2,50	$1,1\cdot 10^{-3} (300^\circ\text{C})$	0,61	
2,25	$1,55\cdot 10^{-3} (300^\circ\text{C})$	0,61	
$\text{NaZrSi}_2\text{PO}_4$			
	$1,8\cdot 10^{-4} (25^\circ\text{C})$		
$\text{NaZr}_{1,8}\text{Si}_2\text{PO}_{10,6}$			
	$5\cdot 10^{-4} (25^\circ\text{C})$	0,46	
$\text{Na}_{0,8}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{10,9}$			
	$1,2\cdot 10^{-4} (25^\circ\text{C})$	0,41	
$\text{NaZrSi}_6\text{PO}_{17}$			
	$6,6\cdot 10^{-5} (25^\circ\text{C})$		
$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (стеклокерамика)			
	$4,6\cdot 10^{-4} (25^\circ\text{C})$	0,35-0,40	
$45\text{SiO}_2\cdot 20\text{ZrO}_2\cdot 15\text{P}_2\text{O}_5\cdot 20\text{Na}_2\text{O}$			
	$3,7\cdot 10^{-4} (300^\circ\text{C})$	0,57	
$32,5\text{SiO}_2\cdot 17,5\text{ZrO}_2\cdot 20\text{P}_2\text{O}_5\cdot 30\text{Na}_2\text{O}$			
	$1,1\cdot 10^{-3} (300^\circ\text{C})$	0,56	
$40\text{SiO}_2\cdot 25\text{ZrO}_2\cdot 15\text{P}_2\text{O}_5\cdot 20\text{Na}_2\text{O}$ (стеклокерамика)			
	$1,6\cdot 10^{-2} (300^\circ\text{C})$	0,3	
$27,5\text{SiO}_2\cdot 22,5\text{ZrO}_2\cdot 20\text{P}_2\text{O}_5\cdot 30\text{Na}_2\text{O}$ (стеклокерамика)			
	$5,7\cdot 10^{-2} (300^\circ\text{C})$	0,43	
$\text{Na}_3\text{Ti}_{0,75}\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$			
	$1\cdot 10^{-3} (300^\circ\text{C})$	0,52	

Детальные исследования системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, выполненные Моримото [10], показали, что частичная кристаллизация стекол на порядок увеличивает проводимость образцов (табл. 1). В образовавшейся стеклокерамике (в зависимости от состава) отдельные кристаллиты имели моноклинную или ромбоэдрическую структуру NASICON.

При замене Zr на Ti также удалось получить высокопроводящий состав $\text{Na}_3\text{Ti}_{0,75}\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$ с $\sigma \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C [11].

Для систем $\text{Na}_2-\text{M}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) проводящие стекла имели примерный состав $\text{Na}_4\text{MP}_3\text{O}_{12}$ и $\sigma \approx 3\cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C [12, 13]. Соба и Рао отмечали [14], что для большого числа стекол, относящихся к насиконоподобным составам ($\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_3\text{TiP}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_3\text{GeP}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_4\text{VP}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$), ионная проводимость слабо зависит от концентрации мобильных катионов и структуры стекол.

Как было показано Бэнксом и Кимом [15], на основе хорошо известных силикатов $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ и $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ (где R — PЗЭ, Y) можно синтезировать новые стеклообразные силикофосфаты и фосфаты с достаточно высокой проводимостью. Отметим тот факт, что, хо-

тя исходный силикат $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ является плохим ионным проводником [15, 16], силикофосфатные стекла и стеклокерамика имеют достаточно высокую проводимость: для всех составов $\text{Na}_{3,2}\text{R}_{0,7}\text{Si}_{2,9}\text{P}_{0,1}\text{O}_{8,7}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}$) $\sigma(300^\circ\text{C}) > 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Для пентасиликатов натрия $\text{Na}_3\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Fe}, \text{In}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$) высокая проводимость наблюдалась как в стеклах, так и в стеклокерамических образцах [15]. Наилучшие значения $\sigma(300^\circ\text{C}) = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ были получены для стекол $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$, а в стеклокерамике того же состава проводимость достигала $9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (при 300°C). Интересно отметить, что стеклокерамика с $\text{R} = \text{Er}, \text{Y}$ имеет меньшую энергию активации проводимости ($E_{\sigma T} = 0,17-0,19$ эВ), чем соответствующие кристаллические соединения.

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{R}_2\text{O}_3$ (где R — редкоземельный ион) Ямашита с соавторами [17–21] провели систематическое исследование материалов с общей химической формулой $\text{Na}_{3,73x+y}\text{R}_{1-x}\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$. Стеклокерамические силикофосфаты (сокращенно NARPSIO) имели аналоги среди кристаллических материалов: NARPSIO-III соответствовал силикату $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ ($x = 0, y = 0$), NARPSIO-V — силикату $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ ($x = 1/4, y = 0$) и NARPSIO-IX — силикату $\text{Na}_9\text{RSi}_6\text{O}_{18}$ ($x = 1/2, y = 0$).

Стеклокерамика NARPSIO-V имеет наивысшие значения проводимости — до $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C для Gd (табл. 2). Толстые пленки толщиной 300–500 мкм $\text{Na}_{3,9}\text{Y}_{0,6}\text{P}_{0,3}\text{Si}_{2,7}\text{O}_9$, полученные методом трафаретной печати [22], имели проводимость $\sigma = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре.

Таблица 2. Электропроводность стеклокерамики NARPSIO [21]

Состав	$\sigma(300^\circ\text{C}), \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$E_{\sigma T}, \text{ эВ}$	Крист. фаза
Sc	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,37	NARPSIO V+ неизв.
In	$3,1 \cdot 10^{-3}$	0,42	NARPSIO V+ неизв.
Er	$3,6 \cdot 10^{-2}$	0,28	NARPSIO V+
Y	$6,6 \cdot 10^{-2}$	0,28	То же
Gd	$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,24	" "
Eu	$5,2 \cdot 10^{-2}$	0,25	" "
Sm	$6,3 \cdot 10^{-2}$	0,22	" "
Nd	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,57	Неизв.
La	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,60	"

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$ были изучены [23] стекла разных составов. В ортофосфатных образцах ионы Ga^{3+} находятся в позициях с 4-кратной координацией, в то время как в метафосфатных стеклах — с 6-кратной. В пиро-, три- и тетрафосфатных материалах атомы галлия располагаются в тетра- и октаэдрическом положениях. Ионная проводимость стекол определяется главным образом концентрацией натрия; максимальную σ имеют стекла состава $\text{Na}_{13}\text{Ga}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$: $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 150°C , энергия активации $E_{\sigma T} = 0,56$ эВ.

Аморфные материалы в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{UO}_2\text{SO}_4$ формируются в диапазоне 40–65 мол. % Na_2MoO_4 [24]. Электропроводность всех композиций составляет $(1-2) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 100°C с энергией активации $E_{\sigma T} \approx 0,57 \pm 0,05$ эВ.

Наконец, отметим натрийпроводящие стекла в системе $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$: при 25°C проводимость достигает максимальной величины $5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ в образцах с наибольшим содержанием Na_2S (60 мол. %) [25] (табл. 3). Композиционные зависимости параметров проводимости системы $x\text{Na}_2\text{S}-(1-x)\text{B}_2\text{S}_3$ показаны на рис. IV.4.12.2: видно, что σ экспоненциально возрастает с варьированием x , а энергия активации имеет асимптотическое значение 0,75 эВ при $x = 0$ [26, 27].

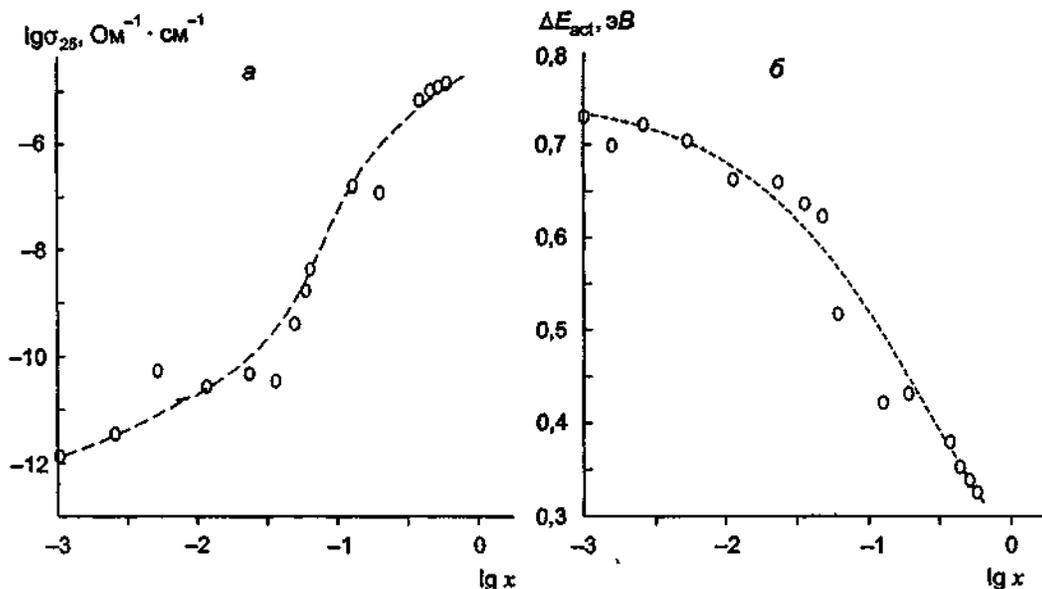


Рис IV 4 12 2 Концентрационные зависимости проводимости при $T = 25^{\circ}\text{C}$ (а) и энергии активации (б) стекол состава $x\text{Na}_2\text{S}+(1-x)\text{B}_2\text{S}_3$ (по данным [26, 27])

Таблица 3 Электропроводность стекол системы $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ [25]

Состав		$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/KT)$		
Na_2S	GeS_2	$\lg \sigma_0, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$E, \text{эВ}$	$\sigma(100^{\circ}\text{C}), \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
0,33	0,66	1,94	0,54	$5,2 \cdot 10^{-6}$
0,42	0,58	2,20	0,53	$1,2 \cdot 10^{-5}$
0,50	0,50	2,58	0,51	$5,0 \cdot 10^{-5}$
0,60	0,40	2,14	0,44	$1,5 \cdot 10^{-4}$

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Мазурин О В, Стрельцына М В, Швайко-Швайковская Т П Свойства стекол и стеклообразных расплавов Справочник В 4-х т Л, 1973-1981
- 2 Beyer D, Kaps Ch, Müller A e a. // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt I P 461
- 3 Jan H, Hsieh C H // Diffusion in amorphous materials / Eds H Jan, D Gupta Amsterdam, 1994 P 63
- 4 Simmons C J, Simmons J H // J Amer Ceram Soc 1979 Vol 62, N 9/10 P 474
- 5 Hunter C C, Ingram M D // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 1 P 31
- 6 Martin S W // J Amer Ceram Soc 1991 Vol 74, N 8 P 1767
- 7 Susman S, Delbecq C J, McMillan J A, Roche M F // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 667
- 8 Boilot J P, Colomban Ph // J Mat Sci Lett 1985 Vol 4, N 1 P 22
- 9 Boilot J P, Colomban Ph, Blanchard N // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 639
- 10 Maramoto S // J Ceram Soc Japan 1989 Vol 97, N 10 P 1088
- 11 Bahadur D // Phys Stat Sol (a) 1986 Vol 98, N 1 P K23
- 12 Kaps Ch, Beyer D, Schubert R // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, N 3 P 385
- 13 Wang B, Greenblatt M, Yan J // Solid State Ionics 1994 Vol 69, N 1 P 85
- 14 Sabha K C, Rao K J // Solid State Ionics 1995 Vol 81, N 1/2 P 145
- 15 Banks E, Kim C H // J Electrochem Soc 1985 Vol 132, N 11 P 2617
- 16 Демьянец Л Н, Мельников О К, Максимов Б А и др // Кристаллография 1981 Т 26, № 4 С 735

- 17 Yamashita K, Ohkura S, Umegaki T, Kanazawa T // Denki Kagaku 1987 Vol 55, N 2 P 176
 18 Nojiri T, Yamashita K, Kanazawa T // Denki Kagaku 1988 Vol 56, N 11 P 1026
 19 Yamashita K, Nojiri T, Umegaki T, Kanazawa T // Solid State Ionics 1989 Vol 35, N 3 P 299
 20 Yamashita K, Tanaka Y, Umegaki T // Solid State Ionics 1992 Vol 58, N 3/4 P 231
 21 Kakuta T, Yamashita K, Tatsuda M, Umegaki T // Phosphorus Res Bull 1993 Vol 3 P 103
 22 Cho T, Yamashita K, Matsuda M, Umegaki T // Mat Res Bull 1994 Vol 29, N 6 P 595
 23 Bernet P, Bretey E, Beithon J e a // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt 1 P 476
 24 Huang P, Secco E A // Solid State Ionics 1994 Vol 72, N 3 P 289
 25 Barrau B, Ribes M, Maurin M e a // J Non-Cryst Solids 1980 Vol 37, N 1 P 1

§5. Калийпроводящие твердые электролиты

5.1. Материалы со структурой типа β -глинозема

5.1.1. Семейство K- β -глинозема Калиевый полиалюминат относится к многочисленной группе алюминатов щелочных и щелочноземельных оксидов, обозначаемых термином β -глинозем. Эти алюминаты характеризуются слоистыми кристаллическими решетками, подробно рассмотренными в § 4, раздел 1 настоящей главы.

Высокая ионная проводимость калиевого β -глинозема отмечалась еще в пионерских работах Каммера [1]. Синтез K- β - Al_2O_3 состава $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ проходил [2] путем обжига при 1150–1450°C в окислительной среде шихты, состоящей из гидроксидов алюминия и K_2CO_3 , взятых в соотношении, отвечающем эквимолекулярному составу синтезируемого соединения Такахаши с сотр [3] сначала получали путем термического разложения комплексной соли $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{3-x}[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0,091 \leq x \leq 0,333$) так называемую m-форму K-глинозема со структурой типа муллита. Последующий обжиг при $T > 1100^\circ\text{C}$ переводит получаемый продукт в β - и β'' -фазы калиевого глинозема. Возможно изготовление алюминатов калия из Na- β - Al_2O_3 посредством ионного обмена Na^+ -ионов в расплавах калийсодержащих солей [1]. Белоус с соавторами синтезировали [4] однофазный глинозем химическим методом из гидроксидных растворов.

Структурные исследования монокристаллов примерного состава $1,3\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ показали, что распределение K^+ -ионов в проводящей плоскости очень похоже на распределение катионов натрия в Na- β -глиноземе, и ионы K^+ занимают aBR-позиции. Легирование кристаллов ионами Co^{2+} приводит к замещению части Al^{3+} в шпинельных блоках. Электронно-микроскопические исследования указывают [7] на сосуществование в поликристаллических образцах β - и β'' -фаз, как это отмечалось и для Na- β -глинозёмов. Кристаллографические характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1 Кристаллографические характеристики K- β - Al_2O_3

Параметры решетки, Å		Заселенность позиций		
a	c	BR	mO	aBR
K- β - Al_2O_3				
5,596–5,606 [4]	22,714–22,747 [4]	1,42 [5]	1,22 [5]	0 [5]
5,591 [5]	22,711 [5]	1,56 [6]	0,75 [6]	0,28 [6]
5,602 [6]	22,734 [6]			
K- β'' - Al_2O_3				
5,623 [4]	(3/2)22,721 [4]			

Электропроводность монокристаллов полиалюминатов калия показана на рис. IV.5.1.1 [8–11]. Отметим два характерных момента: высокие значения σ (табл. 2) и в ряде случаев

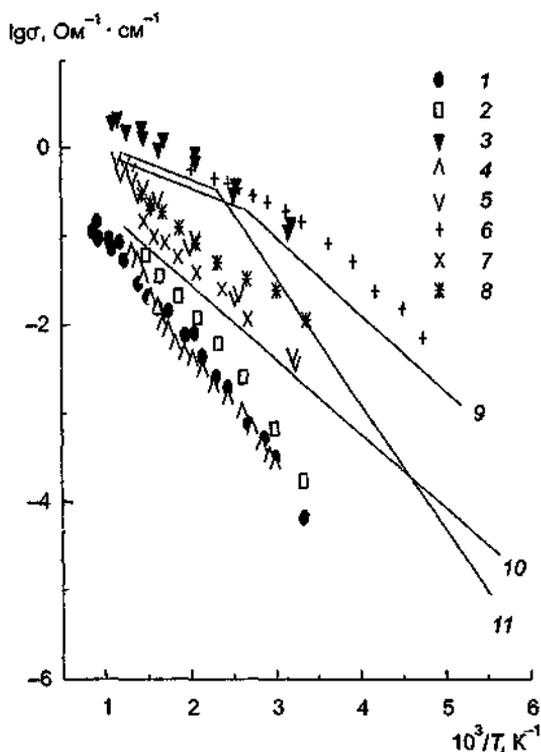


Рис 11 11 Температурные зависимости проводимости монокристаллов семейства β-глиноземов

1 — кристаллы K-β-Al₂O₃ (по данным [10]), 2 — кристаллы K-β-Al₂O₃ (по данным [12]), 3 — кристаллы K-β''-Al₂O₃ состава K_{1,66}Mg_{0,66}Al_{10,33}O₁₇ (по данным [11]), 4 — кристаллы K-β-Al₂O₃ состава K_{1,66}Mg_{0,66}Al_{10,33}O₁₇ (по данным [11]), 5 — кристаллы K-β-Ga₂O₃ состава (K₂O)(0,812ZnO)(6,126Ga₂O₃) (по данным [33]), 6 — кристаллы K-β''-Al₂O₃ (по данным [21]), 7 — кристаллы K-β''-Fe₂O₃ (по данным [42]), 8 — кристаллы K-β-Fe₂O₃ (по данным [39]), 9 — кристаллы K-β''-Al₂O₃ состава (0,84K₂O)(0,67MgO)(5,2Al₂O₃) (по данным [9]), 10 — кристаллы Ag-β''-Al₂O₃ состава (0,84Ag₂O)(0,67MgO)(5,2Al₂O₃) (по данным [9]), 11 — кристаллы Na-β''-Al₂O₃ состава (0,84Na₂O)(0,67MgO)(5,2Al₂O₃) (по данным [9])

неаррениусово поведение зависимости $\sigma(T)$ для β''-формы. Аналогично тому, как это наблюдалось для натриевых β-глиноземов, в калиевых β-фазах транспортные свойства во многом определяются концентрацией катионов K⁺ в щелях проводимости.

Существенный разброс экспериментальных значений σ может быть связан с неполным замещением Na⁺ → K⁺ (поскольку большинство измерений проведено на образцах, полученных ионным обменом) Большая разница в электропроводности β- и β''-форм полиалюминатов калия обусловлена "геометрическими" причинами: соответствием ширины межблочной щели проводимости с размерами подвижных ионов калия

Таблица 2 Сравнительные характеристики Na- и K-β-глиноземов (1+γ)Na₂O·11Al₂O₃ и K_{1+x}M_xAl_{1-x}O₁₇

Фаза	Стехиометрия	$\sigma(25^\circ\text{C}), \text{Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$E_{\sigma T}, \text{эВ}$	Температурный интервал, °C	Литература
β	$x \approx 0,25$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,29	-150-800	[13]
	$x \approx 0,38$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,34	25-700	[10]
	$x \approx 0,3$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,31	25-350	[12]
	$y \approx 0,66$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,27	25-650	[11]
β''	$x \approx 0,66$	$8 \cdot 10^{-2}$	0,17	25-650	[11]
	$x \approx 0,66$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,21	-50-25	[9]
		-	0,11	100-500	[9]

Анализ спектров ИК- и рамановского рассеяния [10, 13–16] и данные диффузного рентгеновского структурного эксперимента [17–19] свидетельствуют о сильных корреляциях в системе мобильных K^+ -катионов в щелях проводимости.

Возможность получения $K\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом ионного обмена позволила изучить транспортные свойства смешанных фаз, содержащих два щелочных катиона. Смешанные проводники демонстрируют (хорошо известный в стеклах) полищелочной эффект, заключающийся в существовании минимума на концентрационных зависимостях электропроводности с соответствующими максимумами энергии активации (рис IV.5.1.2) [20–22]. Объяснение

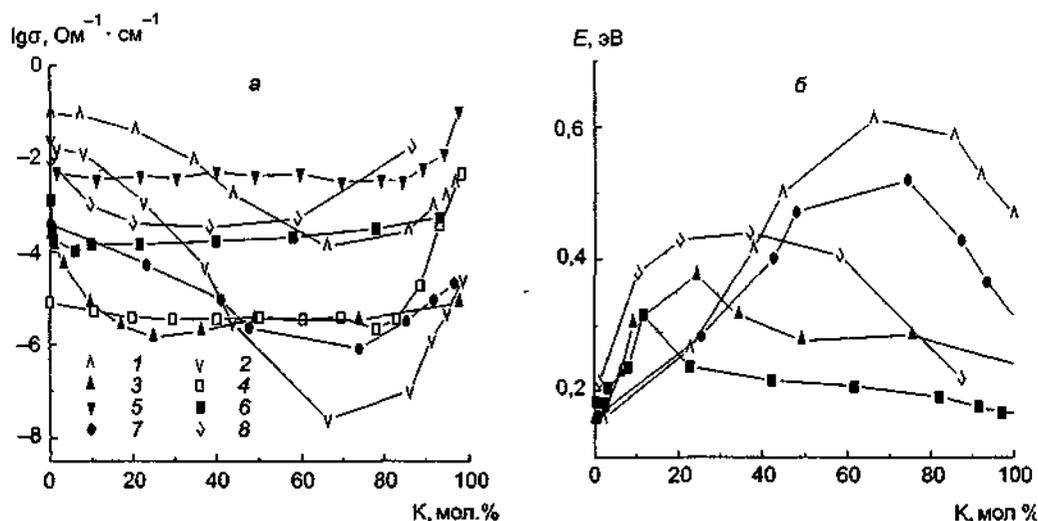


Рис IV 5 1 2 Полищелочной эффект в Na, K- β -глиноземах и галлатах

Концентрационные зависимости *a* — проводимости, *b* — энергии активации 1 — Na/K- β -Al₂O₃ при 150°C (по данным [24]), 2 — Na/K- β -Al₂O₃ при 0°C (по данным [25]), 3 — Na/K- β -Al₂O₃ при 150°C (по данным [20]), 4 — Na/K- β'' -Al₂O₃ при 473°C (по данным [21]), 5 — Na/K- β'' -Al₂O₃ при 544°C (по данным [21]), 6 — Na/K- β -Ga₂O₃ при 150°C (по данным [20]), 7 — Na/K- β'' -Ga₂O₃ при 150°C (по данным [20]), 8 — Na/K- β -Ga₂O₃ при 100°C (по данным [39])

наблюдаемого эффекта заключается, по мнению большинства исследователей [23–28], в образовании ионных ассоциатов (из мобильных носителей) с низкой подвижностью. В смешанных системах различные типы ионов занимают разные кристаллографические позиции: в Na/K- β -глиноземе с малым содержанием K^+ все ионы калия располагаются в позициях BR, а Na^+ — главным образом в позициях mO. Перенос заряда осуществляется заряженными дефектами: в β -модификациях это в основном mO-пары, а β'' -фазах — вакансии, которые можно рассматривать как триплеты, так как они притягивают три соседних иона.

Измерения активности Na^+ - и K^+ -ионов в β'' -алюминатах [29] свидетельствуют о неидеальном поведении ионов в твердых растворах, что может сказываться на транспортных характеристиках этих материалов.

Полищелочной эффект намного заметнее в β -фазах, в то время как в β'' -формах экстремумы выражены менее заметно. Повышение температуры приводит к сглаживанию экстремумов на кривых $\sigma(x)$ (рис. IV.5.1.2). Микроскопические причины проявления этих особенностей заключаются в сильном ионном взаимодействии разноименных катионов, а также энергетическим различием доступных для движения кристаллографических позиций.

5.1.2. Семейства К-β-галлатов и К-β-ферритов. Как известно, β-галлаты и β-ферриты имеют слоистую кристаллическую структуру, схожую со структурой β-глиноземов [30, 31]. Именно этим объясняются их хорошие транспортные свойства. Монокристаллы К⁺-β-галлата были синтезированы раствор-расплавным методом [32]. Проводимость β-фазы, легированной цинком, достаточно высока и составляет $\sigma \approx 8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C, энергия активации изменяется при 300°C от 0,245 до 0,40 эВ, как показано на рис. IV.5.1.1. Электропроводность монокристаллов β''-Ga₂O₃ значительно выше и достигает $\sigma \approx 7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C с энергией активации 0,18 эВ [20].

Для смешанных К-Na-β-Ga₂O₃ также обнаружен полищелочной эффект (рис. IV.5.1.2) [20, 34, 35].

Частичное замещение Ga→Al приводит к образованию твердых растворов K₂O(5-x)Ga₂O₃·xAl₂O₃ [36] с монотонным понижением σ при увеличении x. Такой ход зависимости σ(x) согласуется с уменьшением толщины щели проводимости в нестехиометрических фазах.

К аналогам β-глинозема относятся и материалы на основе β-ферритов с общей формулой K_{1+x}Fe₁₁O₁₇, структура которых состоит из чередующихся слоев, содержащих атомы К, и блоков Fe₂O₃ [37, 38]. Для получения больших кристаллов использовали [38] метод раствор-расплавной кристаллизации с V₂O₅, PbO, V₂O₃, Bi₂O₃ и К в качестве флюса. Рост кристаллов К-β-ферритов наблюдался в тройной системе V₂O₅-K₂O-KF. Большие кристаллы размером около 6×5×2 мм, полученные из смеси 20V₂O₅:20PbO:40KF:20Fe₂O₃ охлаждением со скоростью 6 град./ч, имели вид гексагональных пластин и их состав был (1,1-1,2) K₂O·11Fe₂O₃. Метод ионного обмена был использован в [39] для получения кристаллов с частичным замещением К на Na, Rb, Cs и Tl.

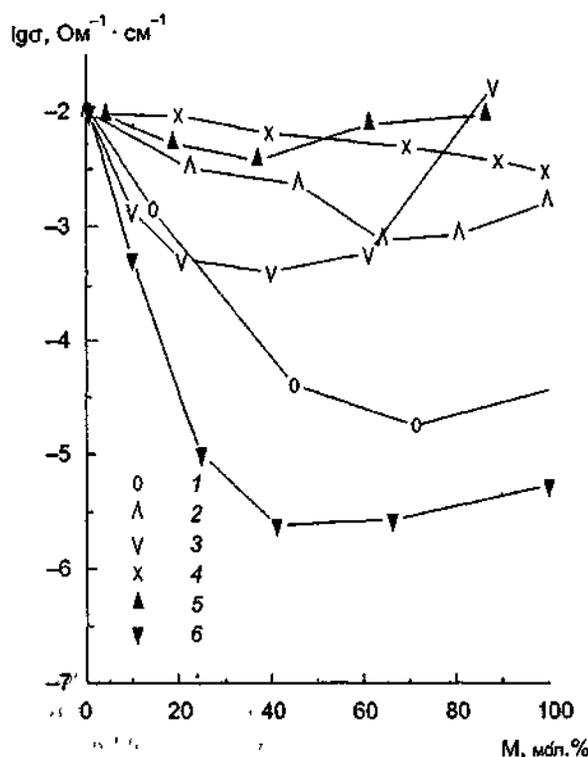


Рис IV 5 1 3 Полищелочной эффект в К, М-β- и β''-ферритах
Концентрационные зависимости проводимости (по данным [39, 42])
1 — К, Cs-β-Fe₂O₃ при 100°C, 2 — К, Rb-β-Fe₂O₃ при 100°C, 3 — К, Na-β-Fe₂O₃ при 100°C, 4 — К, Tl-β-Fe₂O₃ при 100°C, 5 — К, Na-β''-Fe₂O₃ при 25°C, 6 — К, Cs-β''-Fe₂O₃ при 25°C

Монокристаллические образцы К-β"-ферритов размерами около 3×3×0,2 мм были выращены [40] из K₂O—KF—V₂O₅ расплава с использованием CdO в качестве стабилизирующего β"-структуру реагента.

В отличие от β-алюминатов и β-галлатов полиферритные фазы имеют смешанную ионно-электронную проводимость. Величина электронной составляющей определяется наличием двухвалентных ионов железа и зависит от условий синтеза образца [39—41]. Ионная электропроводность для монокристаллов β-фазы состава 1,2K₂O·11Fe₂O₃ составляет $\sigma \sim 10^{-1}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при 300°C с энергией активации 0,21 эВ [39], в то время как для β"-формы (1,5K₂O·1,6CdO·11Fe₂O₃) соответствующие величины имеют значения $\sigma \sim 10^{-1}$ Ом⁻¹·см⁻¹ уже при 200°C и $E_{\sigma T} = 0,2$ эВ [42].

Для поликристаллических образцов, содержащих различные легирующие элементы, характерно наличие одновременно β- и β"-фаз [43, 44]. Введение Ti приводит к возникновению катионных вакансий в шпинельных блоках, что благоприятно сказывается на керамических характеристиках [44]. Ионная составляющая быстро растет с температурой и становится преобладающей при $T > 250^\circ\text{C}$. Для состава K₂O 6Fe₂O₃ $\sigma_i = 1,1 \cdot 10^{-3}$ и $7,8 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при 300 и 450°C соответственно (с энергией активации 0,18 эВ), в то время как электронная σ_e на порядок ниже. $2,5 \cdot 10^{-5}$ и $8,3 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при 300 и 450°C [43]. Смешанный характер проводимости позволяет использовать полиферриты в качестве электродных материалов, однако необходимо учитывать высокую чувствительность M⁺-β-Fe₂O₃ к парам воды в окружающей атмосфере [45].

Для β-ферритов также свойственно наличие щелочного эффекта, как это следует из рис. IV 5.1.3. Наиболее отчетливо немонотонность поведения транспортных характеристик проявляется для K-, Na- и K-, Cs-фаз [39].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Kummer J T // Progr Solid State Chem 1972 Vol 7 P 141
- 2 Вьюрик Г А, Федина И В, Найденова Г А // Изв АН СССР Неорг материалы 1976 Т 12, № 10 С 1897
- 3 Takahashi T, Kuwabara K, Ohyanagi H // J Appl Electrochem 1981 Vol 11, N 1 P 77
- 4 Белоус А Г // Тез докл IX Всесоюз конф по физ химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов Свердловск 1987 Т 3, ч 2 С 214
- 5 Dernier P D, Remetka J P // J Solid State Chem 1976 Vol 17, N 4 P 245
- 6 Collin G, Boilot J P, Kahn A, Thery J, Comes R // J Solid State Chem 1977 Vol 21, N 4 P 283
- 7 Ganapathi L, Subbanna G N, Gopalakrishnan J, Rao C N R // J Mat Sci 1985, Vol 20, N 3 P 1105
- 8 Farrington G C, Briant J L // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 395
- 9 Briant J L, Farrington G C // J Solid State Chem 1980 Vol 33, N 3 P 385
- 10 Allen S J, Jr, Cooper A S, DeRosa F e a // Phys Rev B 1978 Vol 17, N 10 P 4031
- 11 Baffier N, Badot J C, Colomban Ph // Mat Res Bull 1981 Vol 16 P 259
- 12 Kaneda T, Bates J B, Wang J C, Engstrom H // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 371
- 13 Whittingham M S, Huggins R A // J Chem Phys 1971 Vol 54, N 6 P 414
- 14 Chandrasekhar H R, Burns G, Chandrasekhar G V // Solid State Commun 1978 Vol 27, N 9 P 829
- 15 Hayes W, Holden L, Hopper G F // J Phys C Solid State Phys 1980 Vol 13, N 12 P L317
- 16 Hayes W, Hopper G F, Pratt F L // J Phys C Solid State Phys 1982 Vol 15, N 21 P L675
- 17 McWhan D B, Dernier P D, Vetter C e a // Phys Rev B 1978 Vol 17, N 10 P 4043
- 18 Boilot J P, Collin G, Colomban Ph, Comes R // Phys Rev B 1980 Vol 22, N 12 P 5912
- 19 Chen S, Otsuka N, Sato H // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 1 P 75
- 20 Chandrasekhar G V, Foster L M // Solid State Commun 1978 Vol 27, N 3 P 269
- 21 Tsurumi T, Singh G, Nicholson S // Solid State Ionics 1987 Vol 22, N 2/3 P 225
- 22 Tsurumi T, Singh G, Nicholson S // Solid State Ionics 1987 Vol 23, N 1/2 P 81
- 23 Ingram M D // Solid State Commun 1981 Vol 37, N 10 P 791

- 24 Bruce J A, Ingram M D // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 717
 25 Bruce J A, Howie R A, Ingram M D // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 1129
 26 Ishii T, Ishikawa T // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 227
 27 Хайретдинов Э Ф, Уваров Н Ф // Изв Сиб отд. АН СССР Сер хим наук 1988 № 9, вып 3 С 3
 28 Meyer M, Jaensch V, Maass P, Bunde A // Phys Rev Lett. 1996 Vol 76, N 13 P 2338
 29 Davies P K, Canfield S // J Amer Ceram Soc 1986 Vol 69, N 4 P C62
 30 Ikawa H, Tsurumi T, Ishimori M e a // J Solid State Chem 1985 Vol 60, N 1 P 51
 31 Tsurumi T, Ikawa H, Nishimura T e a // J Solid State Chem 1987 Vol 71, N 1 P 154
 32 Foster L M, Scardefield J E // J Electrochem Soc 1976 Vol 123, N 1 P 141
 33 Shandrashekar G V, Foster L H, Burns G // Solid State Ionics 1981 Vol 5, N 1 P 175
 34 Burns G, Theis T N, Chandrashekar G V, Dacol F H // Phys Rev B 1982 Vol 26, N 6 P 3309
 35 Beyeler H U, Pietronero L // Solid State Commun 1979 Vol 29, N 3 P 153
 36 Kuyabara K, Takahashi T // J Phys Chem Solids 1977 Vol 38, N 4 P 407
 37 Boilot J P, Colomban Ph, Collin G, Comes R // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 1 P 69
 38 Ito S, Kubo N, Yoneda N // J Cryst Growth 1985 Vol 71, N 1 P 253
 39 Nariki S, Ito S, Uchinokura K, Yoneda N // J Electrochem Soc 1989 Vol 136, N 7 P 2093
 40 Nariki S, Ito S, Uchinokura K, Yoneda N // J Cryst Growth 1987 Vol 85, N 3 P 483
 41 Dudley G J, Steele B C H // J Solid State Chem 1977 Vol 21, N 1 P 1
 42 Nariki S, Ito S, Uchinokura K e a // Solid State Ionics 1989 Vol 36, N 1/2 P 103
 43 Белоус А Г, Дидух И Р, Новосадова Е Б // Изв АН СССР Неорг материалы 1987 Т 23, № 12 С 2045
 44 Белоус А Г, Новосадова Е Б, Дидух И Р, Пашкова Е В // Изв АН СССР Неорг материалы 1987 Т 23, № 9 С 1534
 45 Ito S, Kawase H, Nariki S, Yoneda N // J Ceram Soc Japan 1989 Vol 97, N 10 P 1259

5.2. Материалы типа голландита

Одномерные ТЭЛ с кристаллической структурой типа голландита привлекают внимание как модельные объекты для выяснения механизмов ионного транспорта. Общая формула голландитов может записана в виде $A_{2x}(B_yTi_{8-y})O_{16}$ ($A = K, Li, Na, Cs, Rb, Ba, B = Al, Mg, Ga, Zn, Ni, Fe$), а кристаллическая структура представляет трехмерный каркас из VO_6 - и TiO_6 -октаэдров, соединенных по ребрам и вершинам (рис. IV.5.2.1) [1–4]. Элементарная ячейка содержит два канала (почти с квадратным поперечным сечением вдоль оси c), в ко-

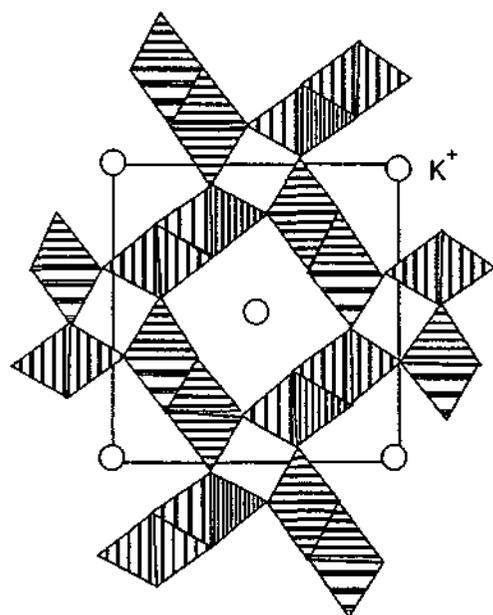


Рис IV.5.2.1 Тетрагональная структура голландита вид вдоль оси c

торых располагаются катионы А. Раствор-расплавный метод был использован для выращивания монокристаллов $[K(Rb)](B_yTi_{8-y}O_{16})$ ($B = Mg, Al$) [5, 6].

Для твердых растворов $K_{2x}(B_yTi_{8-y})O_{16}$ с ионами-заместителями $B = Mg, Zn, Al, Ni$ характерен чисто ионный перенос, в то время как для материалов, содержащих железо ($B = Fe$), наблюдается значительная электронная составляющая проводимости. Разные авторы приводят различающиеся между собой значения параметров электропроводности поликристаллических образцов ($\sigma = 10^{-4}-10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C [7-9], рис. IV.5.2.2), что связано не только с качеством керамики, но главным образом с туннельным строением кристаллов. По мнению Хагенмюллера с соавторами [7, 10], степень влияния катиона В на электрофизические характеристики голландитов $A_{2x}(B_yTi_{8-y})O_{16}$ зависит от их электроотрицательности, определяющей степень ковалентности жесткой решетки. Например, замена $Ti \rightarrow Al$ приводит к увеличению ковалентности каркаса и ослаблению связей с ним катионов А, т.е. уменьшению энергии активации проводимости (см таблицу). Введение катионов Mg^{2+} приводит к обратному результату.

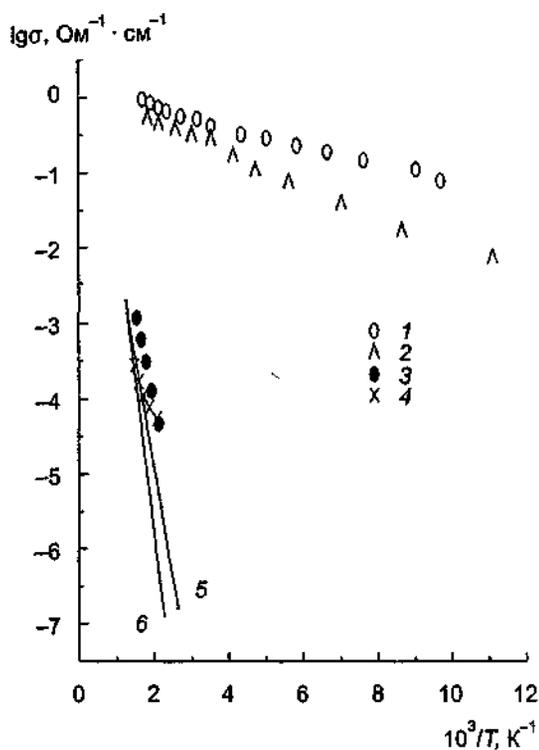


Рис IV 5 2 2 Температурные зависимости проводимости материалов со структурой типа голландита.

1 — $K_{1,6}Mg_{0,8}Ti_{7,2}O_{16}$, измерения на частоте 32,8 ГГц (по данным [14]), 2 — $K_{1,6}Al_{1,6}Ti_{6,4}O_{16}$, измерения на частоте 37 ГГц (по данным [14]), 3 — $K_2Al_2Ti_6O_{16}$, измерения на низких частотах (по данным [8]), 4 — $K_2Fe_2Ti_6O_{16}$, измерения на низких частотах (по данным [8]), 5 — $K_2Al_2Ti_6O_{16}$, измерения на низких частотах (по данным [7]), 6 — $K_{1,6}Mg_{0,8}Ti_{7,2}O_{16}$, измерения на низких частотах (по данным [7])

Энергии активации проводимости [7]

Система	x	E_a , эВ
$K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$	1,60	0,80
	2	1,16
$K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$	1,60	0,78
	2	0,58
$K_xZn_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$	1,60	0,72
	2	0,54

Очевидно, что особенности структуры предопределяют и уникальность транспортных свойств таких туннельных материалов вдоль оси c электропроводность монокристаллических образцов составляет 10^{-4} – 10^{-2} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при 25°C (для $K_{1,6}Al_{1,6}Ti_{6,4}O_{16}$ $\sigma = 10^{-2}$ – 10^{-3} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [11], для $K_{1,6}Mg_{0,8}Ti_{7,2}O_{16}$ $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ и для $K_{1,4}Na_{0,2}Mg_{0,8}Ti_{6,4}O_{16}$ $\sigma = 3,9 \cdot 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [5]), в то время как в перпендикулярных направлениях сопротивление кристалла на несколько порядков выше. Такие большие значения проводимости были получены на высоких частотах, однако во многих работах отмечается очень сильная зависимость электропроводности от частоты приложенного электрического поля [12–14] (рис IV.5 2 2)

Частотная зависимость $\sigma^*(\omega)$ отражает сложный механизм ионного транспорта в кристаллах голландита, связанный с наличием потенциальных барьеров в каналах проводимости. Действительно, если в каналах одномерного проводника ион встречает на своем пути препятствия (например, примеси), то ему требуются “большие усилия”, чтобы их преодолеть (в двух- или трехмерных проводниках движущаяся частица может “обойти” препятствия по другим каналам) Наблюдаемая частотная дисперсия при низких частотах вызвана трансляционным (long-range) транспортом [15–17] и чувствительна к распределению потенциальных барьеров, обусловленных дефектами (“внешние” барьеры) — (по мнению Драйдена [18], низкочастотная дисперсия не связана с объемными свойствами кристалла)

Транспорт катионов K^+ при низких частотах может рассматриваться как кооперативное движение частиц с разной подвижностью и определяется поляризуемостью K^+ -катионов в каналах. При высоких частотах перенос ионов происходит в однородном потенциале с невысокими регулярными барьерами, которые обусловлены кристаллической решеткой В этом случае становится заметным кулоновское взаимодействие между K^+ -ионами, поскольку оно сравнимо с величиной потенциальных барьеров. Очень высокие значения проводимости ($\sigma \approx 0,22$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) были найдены в микроволновом диапазоне, что отражает колебательное движение ионов K^+ в потенциальном рельефе с высотой барьеров 0,03–0,08 эВ [4, 14]

Такие заключения подтверждаются данными ЯМР [19, 20], ИК- и рамановской спектроскопии [21–23], нейтроновского рассеяния [24].

Наряду с голландитами были исследованы и другие классы одномерных проводников $A_{1-x}Ti_{2+x}B_{5-x}O_{12}$ ($A = Na, K; B = Al, Ga; x < 1$) [25, 26], $A_xGa_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}$ ($A = K, Rb, Cs; x \leq 2$) [27–34], $K_xGa_{2+x}Ti_{2-x}O_7$ ($x \leq 0,25$) [11, 35]. Высокая проводимость ($\sigma \sim 10$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ для $K_xGa_{2+x}Ti_{2-x}O_7$) в микроволновой области частот, полученная на монокристаллических образцах, также отражает фактически трансляционное движение катионов поверх барьеров в пределах одной элементарной кристаллической ячейки. Низкочастотные значения электропроводности на несколько порядков ниже, поскольку в этом случае речь идет о движении частиц в микроскопическом объеме и проявляют свое действие большие потенциальные барьеры.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Weber H-P, Schultz H // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 1337
- 2 Terauchi H, Futamura T, Ishii T, Fujiki Y // J Phys Soc Japan 1984 Vol 53, N 7 P 2311
- 3 Mijlhoff F C, Ijdo D J W, Zandbergen H W // Acta Cryst 1985 Vol B41, N 2 P 98
- 4 Weber H-P, Schultz H // J Chem Phys 1986 Vol 85, N 1 P 475
- 5 Fujiki Y, Takanouchi S, Onoda Y et al // Solid State Ionics 1987 Vol 25, N 2/3 P 131
- 6 Beyeler H U, Schuler C // Solid State Ionics 1980 Vol 1, N 1 P 77
- 7 R au J-M, Moali J, Hagenmuller P // J Phys Chem Solids 1977 Vol 38, N 12 P 1395
- 8 Takahashi T, Kuwabara K // Electrochim Acta 1978 Vol 23, N 4 P 375
- 9 Налбандян В Б, Белая И Н // Журн неорг химии 1984 Т 29, № 3 С 817
- 10 R au J-M, Delmas C, Hagenmuller P // Solid electrolytes / Eds P Hagenmuller, W van Gool New York, 1978 P 381

- 11 Yoshikado S, Ohachi T, Tamiguchi I e a. // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 1305
- 12 Khanna S K, Grüner G, Orbach R, Beyeler H U // Phys Rev Lett 1981 Vol 47, N 4 P 255
- 13 Jonscher A K, Deori K L, Rêau J-M, Moah J // J Mat. Sci 1979 Vol 14, N 6 P 1308
- 14 Yoshikado S, Ohachi T, Tamiguchi I e a. // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 4 P 335
- 15 Beyeler H U // Phys Rev Lett 1976 Vol 37, N 23 P 1557
- 16 Bernasconi J, Beyeler H U, Strässler S, Alexander S // Phys Rev Lett. 1979 Vol 42, N 13 P 819
- 17 Beyeler H U, Bernasconi J, Strässler S // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 503
- 18 Dryden J S // Solid State Ionics 1987 Vol 23, N 4 P 319
- 19 Onoda Y, Fujiki Y, Yoshikado S e a. // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt II P 1311
- 20 Onoda Y, Fujiki Y, Takigawa M, Yasuoka M // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 2 P 127
- 21 Ohsaka T, Shibata Y, Ishi K e a. // Solid State Commun 1985 Vol 55, N 12 P 1119
- 22 Ishi M, Fujiki Y, Ohsaka T // Ibid P 1123
- 23 Shibata Y, Suemoto T, Ishigame M // Phys Stat. Sol (b) 1986 Vol 134, N 1 P 71
- 24 Rosshiri E, Frey F, Boysen H // Physika. B 1989 Vol 156/157 P 109
- 25 Watanabe M, Fujiki Y, Yoshikado S, Ohachi T // Solid State Ionics 1989 Vol 35, N 3/4 P 369
- 26 Yoshikado S, Ohachi T, Tamiguchi I e a. // Ibid P 377
- 27 Watanabe M, Sasaki T, Kitami Y, Fujiki Y // J Solid State Chem 1987 Vol 68, N 1 P 177
- 28 Yoshikado S, Ohachi T, Tamiguchi I e a // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 173
- 29 Fujiki Y, Watanabe M, Sasaki T e a. // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 136
- 30 Watanabe M, Fujiki Y, Yoshikado S e a // Ibid P 139
- 31 Yoshikado S, Ohachi T, Tamiguchi I e a. // Ibid P 142
- 32 Ishi M, Fujiki Y, Ohsaka T // Ibid P 150
- 33 Watanabe M, Fujiki Y, Kosuda K e a // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56, pt II P 784
- 34 Yoshikado S, Ohachi T, Tamiguchi I e a // Ibid P 754
- 35 Watanabe M, Sasaki T, Kitami Y, Fujiki Y // Acta Cryst C 1987 Vol C43, N 3 P 392

5.3. Твердые электролиты типа KMO_2 ($M = Al, Ga, Fe$)

Как уже отмечалось (см. 4.10 § 4), в системах Na_2O-SiO_2 и Na_2O-GeO_2 высокая проводимость была обнаружена в материалах со структурой кристобалита. Структуру типа β -кристобалита имеют алюминат калия $KAlO_2$ и феррит калия $KFeO_2$; весьма близкой структурой орторомбической симметрии обладает $KGaO_2$ [1]. По данным Бурмакина с сотр. [2, 3] в действительности ГЦК-структура типа β -кристобалита свойственна высокотемпературным γ -модификациям $KAlO_2$ и $KFeO_2$, образующимся в результате фазовых переходов при 540 и 700°C соответственно. Структура же низкотемпературных β -модификаций описывается в рамках примитивной кубической решетки с удвоенным (по сравнению с γ -фазой) параметром. Можно считать, что в результате β - γ -фазовых трансформаций происходит разупорядочение K^+ -подрешетки

Электропроводность чистых фаз KMO_2 ($M = Al, Ga, Fe$) достигает $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в высокотемпературной области, однако она резко уменьшается при понижении температуры (рис. IV.5.3.1). Для увеличения проводимости необходимо стабилизировать высокотемпературные разупорядоченные фазы и/или создать дополнительное разупорядочение (ввести дополнительные вакансии) за счет легирования кристаллов. В системах $K_{1-x}M_{1-x}A_xO_2$ ($A = Si, Ti, Ge$) ионы-заместители A не только стабилизируют β -фазу, но и приводят к образованию калиевых вакансий. На рис. IV.5.3.2 приведены концентрационные зависимости проводимости систем $K_2O-M_2O_3-AO_2$ [4-9].

Дополнительным фактором, способствующим повышению проводимости, является введение в электролиты избыточного (относительно стехиометрического состава фаз KMO_2 сверх соотношения $M_2O_3/K_2O = 1/1$) количества K_2O (рис. IV.5.3.1 и IV.5.3.2) Это находит объяснение в рамках модели, согласно которой дополнительные катионы не заполняют вакансии, образовавшиеся при замещении трехвалентных катионов жесткой решетки четы-

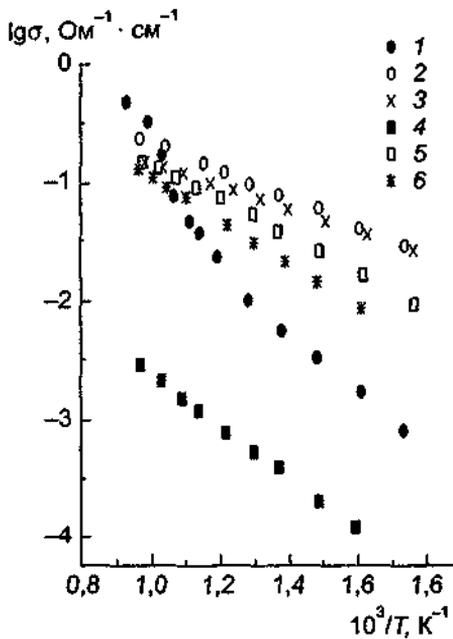


Рис IV 5 3 1 Температурные зависимости проводимости материалов на основе KMO_2
 1 — KFeO_2 [9], 2 — $1,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0,5\text{SrO}_2 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ [9], 3 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,125\text{TiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ [6],
 4 — KGaO_2 [7], 5 — $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 0,125\text{TiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ [7],
 6 — $1,5\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 0,222\text{TiO} \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ [7]

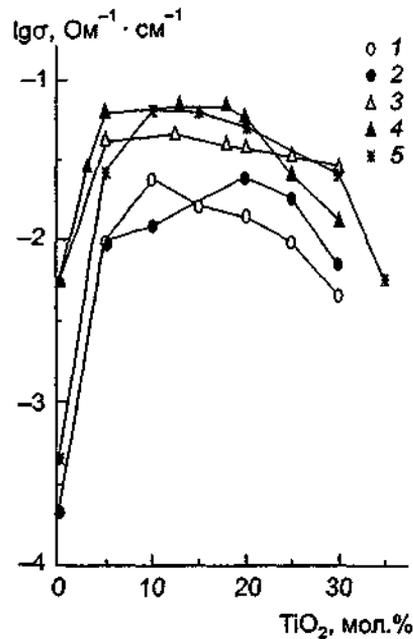


Рис IV 5 3 2 Концентрационные зависимости проводимости систем $\text{K}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ при 400°C (по данным [4, 6])
 1 — $\text{M} = \text{Ga}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O} = 1/1$, 2 —
 $\text{M} = \text{Ga}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O} = 1,5/2$, 3 — $\text{M} = \text{Fe}$,
 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O} = 1/1$, 4 — $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O} = 1,5/2$, 5 — $\text{M} = \text{Al}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O} = 1,5/2$

рехвалентными, а размещаются на других структурных позициях. Компенсация положительного заряда осуществляется образованием вакансий в подрешетке трехвалентного элемента. В соответствии с этим общая формула нестехиометрических фаз с избытком K_2O может быть записана в виде $\text{K}_{1-x}\text{M}_{1-x-y}\text{A}_x\text{O}_{2-y}(\text{K}_y)$, где K_y — избыточные (относительно стехиометрического состава) катионы. По мнению Бурмакина [7–9], появление вакансий в кислородной подрешетке делает энергетически выгодным заполнение иных вакантных позиций, отличающихся от занимаемых катионами в стехиометрических фазах KMO_2 . Дополнительные катионы K_y отвечают за возрастание σ , при этом энергия активации почти не зависит от концентрации избытка K_2O .

Оптимальные составы ТЭЛ на основе KFeO_2 имеют $\sigma \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре и $\sigma \sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C (энергия активации 0,21 эВ). Области однофазных твердых растворов простираются до 20–25 мол %. Важно отметить, что проводимость базового KFeO_2 носит смешанный ионно-электронный характер, а введение модифицирующих добавок делает твердые растворы чисто ионными проводниками [9]. Примерно такие же электрофизические характеристики у материалов на основе моноалюмината калия, в то время как галлиевые системы заметно уступают алюминатным и ферритным системам. Это вполне объяснимо, поскольку в KGaO_2 не происходит образование разупорядоченной структуры

Соотношение размеров подвижных ионов и каналов их миграции является одним из факторов, определяющим транспортные свойства кристаллических материалов. В общем случае кривые зависимостей параметров проводимости от размерных факторов имеют экстремумы, поскольку и очень малым, и очень большим катионам трудно двигаться в каналах проводимости. Однако для материалов на основе KMO_2 были выявлены монотонные зависимости транспортных характеристик от размерного фактора, как это следует из рис. IV.5 3.3, где показана зависимость энергии активации электропроводности ТЭЛ $K_{0,9}Al_{0,9}A_{0,1}O_2$ от радиуса катиона A^{4+} . Иными словами, для материалов с проводимостью по крупным катионам калия общей тенденцией является снижение сопротивления и энергии активации с увеличением размера многовалентных катионов А, входящих в состав жесткого каркаса.

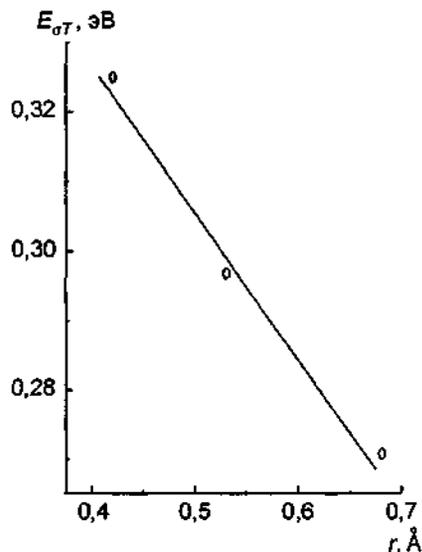


Рис IV 5 3 3 Зависимость энергии активации проводимости ТЭЛ $K_{0,9}Al_{0,9}A_{0,1}O_2$ от радиуса катиона A^{4+}

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Grins J // Chem Scr 1988 Vol 28, N 1 P 111
- 2 Бурмакин Е И, Бузов Г В, Розанов И Г, Шехтман Г Ш // Журн неорг химии 1978 Т 23, № 12 С 3366
- 3 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш, Жидовинова С В // Журн неорг химии 1985 Т 30, № 9 С 2228
- 4 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш, Степанов Г К // Докл АН СССР 1979 Т 244, № 6 С 1374
- 5 Бурмакин Е И, Степанов Г К, Шехтман Г Ш, Жидовинова С В // Электрохимия 1981 Т 17, № 6 С 919
- 6 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш, Степанов Г К // Электрохимия 1983 Т 19, № 7 С 915
- 7 Бурмакин Е И, Венедиктова М Э, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1985 Т 21, № 6 С 747
- 8 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш, Степанов Г К // Изв АН СССР Неорг материалы 1986 Т 22, № 9 С 1493
- 9 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Изв АН СССР Неорг материалы 1989 Т 25, № 7 С 1169

5.4. Разные кристаллические материалы и стекла с проводимостью по ионам калия

5.4.1. Калиевые силикаты Силикат калия $KAlSi_2O_6$ имеет проводимость $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300°C [1], однако более проводящей является высокотемпературная ($T > 675^\circ\text{C}$) фаза [2, 3] Гидротермальным методом были синтезированы кристаллы 8 новых K-Nd-силикатов [4] Для $K_3NdSi_6O_{15}$ анизотропия проводимости согласуется со структурными данными и хорошо коррелирует с параметрами тепловых колебаний Анизотропия проводимости заметна и в $K_4Nd_2Si_8O_{21}$, $K_{10}Nd_{14}Si_{14}O_{39}$, $K_{12}Nd_2Si_{18}O_{45}$ Максимальной проводимостью ($\sigma = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 600°C) обладает фаза $K_{12}Nd_2Si_{18}O_{45}$

Кристаллохимические аспекты ТЭЛ состава $K_{8-x}TR_3[Si_6O_{18}]_2(OH)_{1-x}$ (TR — редкоземельные ионы) были рассмотрены в [5]

5.4.2. Калиевые сульфаты Сульфат калия K_2SO_4 с $\sigma_r \sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре в результате фазового перехода при $T \sim 583^\circ\text{C}$ приобретает черты СИП с $\sigma \sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 900°C [6] (рис IV 5 4 1) Высокотемпературная модификация K_2SO_4 изоструктурна $Na_2SO_4(I)$, а существенно

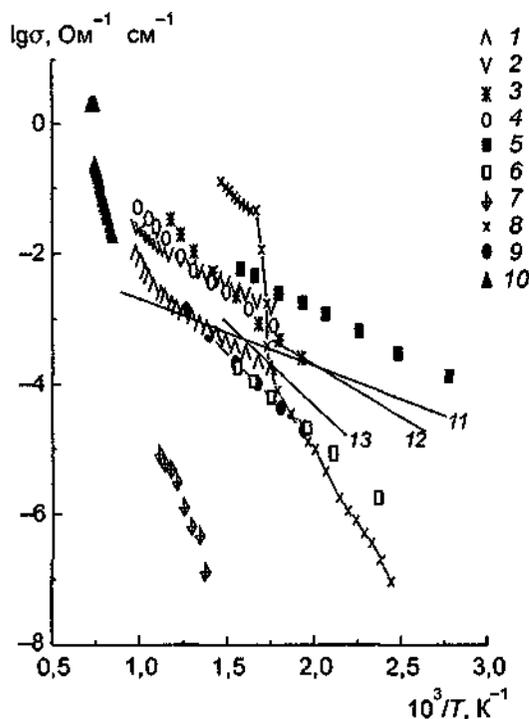


Рис IV 5 4 1 Температурные зависимости некоторых калийпроводящих ТЭЛ

1 — $K_4P_2O_7$ [9], 2 — $0,9K_4P_2O_7-0,1K_2CaP_2O_7$ [9], 3 — $K_{3,6}Sr_{0,2}P_2O_7$ [8], 4 — $K_{3,6}Sr_{0,2}P_{1,6}Cr_{0,4}O_7$ [8], 5 — $KAl_{10,33}W_{1,67}O_6$ [25], 6 — $KTaWO_6$ [25], 7 — $K_{0,34}La_{1,22}(MgW)O_6$ [26], 8 — K_2WO_4 [21], 9 — стекло NASICON [41], 10 — K_2SO_4 [6], 11 — $KTiOPO_4$ [12], 12 — $KTaO_3$ [42], 13 — $KNbO_3$ [42]

худшие транспортные характеристики связаны, по-видимому, с размерным фактором, т.е. размер катионов калия “великоват” для движения в структуре K_2SO_4 . Увеличения проводимости сульфата калия удастся добиться его легированием двухвалентными ионами Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} [7]

5.4.3. Калиевые фосфаты Высокая калий-катионная проводимость была обнаружена Бурмакиным с сотр. в калиевом пирофосфате $K_4P_2O_7$ [8] (рис IV 5 4 1) $\sigma = 4 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в интервале температур 400–800°C. В системе $K_4P_2O_7 - K_2CaP_2O_7$ твердые растворы на основе пирофосфата калия образуются при содержании добавки 0–15 мол % [9]. Лучшие образцы исследованной системы (с содержанием около 10 мол % $K_2CaP_2O_7$) имеют $\sigma \sim 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 700°C. Повышение электропроводности отмечено при создании вакансий в калиевой подрешетке за счет замены $K \rightarrow Sr$ и $P \rightarrow Cr$ [8] (рис IV 5 4 1)

Хорошо известный нелинейный оптический материал $KTiOPO_4$ (КТР) также обнаруживает черты квазиодномерного СИП при измерениях вдоль наиболее благоприятного направления (параллельно кристаллографической оси c) $\sigma \sim 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 200°C (в перпендикулярных направлениях электропроводность на 3–4 порядка меньше) [10–12]. Как было показано в [13], температурная зависимость электропроводности описывается не соотношением Аррениуса, а подчиняется уравнению типа Фогеля—Таммана—Фулчера

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-E_a/k(T-T_0)\right],$$

с характеристическими параметрами $E_a = 0,16 \text{ эВ}$ и $T_0 = 150 \text{ К}$. Легирование КТР трехвалентными ионами Sc и Cr уменьшает проводимость и увеличивает энергию активации [14]

Похожими свойствами обладает оловосодержащий аналог КТР — соединение $KSnOPO_4$ [15,16]

Калиевые фосфаты $K_{1-x}Zr_xP_{3-x}Si_xO_{12}$ со структурой NASICON были получены из соответствующих натриевых соединений путем ионного обмена [17]

Фосфаты $KNd_4P_4O_{12}$ были синтезированы гидротермальным методом [18]. Основу кристаллической решетки составляет смешанный каркас из сочленяющихся по вершинам изолированных NdO_8 -

полиэдров и PO_4 -тетраэдров, в пустотах которого размещаются ионы K^+ . Электропроводность составляет $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 550°C .

Сложные фосфаты $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ со слоистой структурой и $\text{K}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$ с трехмерным каркасом были исследованы Вангом и Гринблат [19, 20]. Проводимость $\text{K}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$ при 500°C была около $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и могла быть повышена примерно на порядок частичным изоморфным замещением $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{V}^{5+}$, Nb^{5+} или Ta^{5+} . В твердых растворах $\text{K}_{5-x}\text{Sb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{P}_2\text{O}_{20}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) электропроводность также возрастает по мере допирования базового соединения, поскольку увеличивается концентрация подвижных носителей заряда. Для нестехиометрических фаз $\text{K}_{5-x}\text{Sb}_{5-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_{20}$ ($\text{M} = \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}, 0 \leq x \leq 0,15$) характерно образование вакансий в K^+ -подрешетке, что также приводит к уменьшению транспортных свойств рассматриваемых материалов.

5.4.4. Вольфраматы калия. Вольфрамат калия K_2WO_4 испытывает фазовый переход при 312°C , в результате которого ионная проводимость изменяется более чем на 2 порядка и достигает величины $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ с энергией активации 0,51 эВ в температурном диапазоне 590–690 К [21]. Для $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ $\sigma \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C [22].

Соединения $\text{K}(\text{M}_x^{y+}\text{W}_{2-x}^{6+})\text{O}_6$ ($x = 1/(6-y)$), где $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Ta}^{5+}$ и Nb^{6+} , имеют структуру типа дефектного пироклора. В идеальном кубическом пироклоре $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}_6\text{X}^1$ кристаллическая решетка построена из соединенных вершинами MX_6 -октаэдров, в которых можно выделить пересекающиеся каналы проводимости. В них расположены катионы А и анион X^1 . В дефектных пироклорах отсутствуют анионы X^1 , т.е. подрешетка A_2X^1 имеет вакансии, что и позволяет ионам A^+ двигаться в каналах

Композиционная зависимость проводимости системы $\text{K}_{1+x}\text{Ta}_{1+x}\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) показана на рис. IV.5.4.2. В области $0,5 \leq x \leq 0,6$ видно скачкообразное изменение σ , которое связано с аномальным поведением параметров решетки в этом же диапазоне [23, 24]. Максимальная величина σ составляет около $1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 400°C) для состава $s \cdot x = 0,6$.

Все образцы пироклоров $\text{K}(\text{M}_x\text{W}_{2-x})\text{O}_6$ легко поглощают воду и содержат приблизительно от 0,2 моля H_2O для $\text{M} = \text{Al}$ до 1 моля H_2O для $\text{M} = \text{Ta}$. Температурные зависимости проводимости ряда изученных образцов приведены на рис. IV.5.4.1. Как из него видно, пироклор состава $\text{KAl}_{0,33}\text{W}_{1,67}\text{O}_6$ ($\sigma_{300^\circ\text{C}} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) показывает наилучшие характеристики [25].

Интересные калийпроводящие ТЭЛ состава $\text{K}_{1-3x}\text{La}_{1+x}(\text{MgW})\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0,22$) относятся к материалам с перовскитоподобной структурой [26] (подробнее см. 3 8 §3). При $x = 0$ в структуре появляются вакансии и катионы калия получают возможность двигаться: для оптимального состава с $x = 0,22$ температурная зависимость проводимости описывается выражением $\sigma = 8,12 \cdot 10^5 \exp(-1,4/kT)$.

5.4.5. Разные материалы. Наконец, просто перечислим некоторые материалы, обладающие калий-катионной проводимостью:

K_2ZnGeO_4 — соединение со структурой типа кристобалита имеет $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 200°C [27], электропроводность повышается на два порядка в твердых растворах $\text{K}_x\text{Zn}_{x/2}\text{Ge}_{2-x/2}\text{O}_4$ [28].

Карбонат калия K_2CO_3 показывает $\sigma = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C , однако допирование образцов Ca^{2+} увеличивает σ до $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 300°C) [29].

K_2UX_6 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) — в высокотемпературных фазах ($T > 297$ и 405°C для Br и I соответственно) при 630°C (вблизи точек плавления) $\sigma = 0,3$ и $0,42 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для K_2UI_6 и K_2UBr_6 [30].

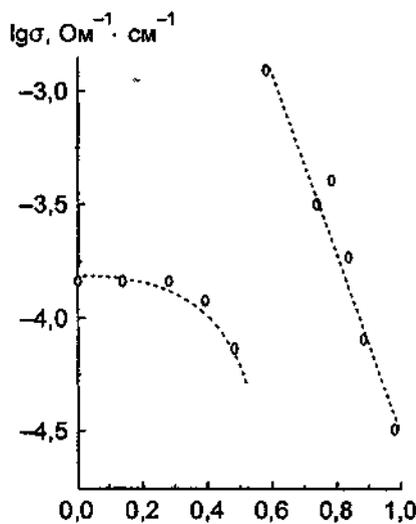


Рис. IV.5.4.2. Концентрационная зависимость проводимости твердых растворов $\text{K}_{1+x}\text{Ta}_{1+x}\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ при 400°C (по данным [24])

Слоистые фазы типа $K_x(L_2M_{1-x})O_2$ ($L = \text{In, Sc; } M = \text{Zr, Hf, Sn, Pb}$) [31–34]. Для лучшего проводника $K_{0,72}\text{In}_{0,72}\text{Sn}_{0,28}\text{O}_2$ проводимость составляет $2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 250°C . В твердых растворах $K_{2x}(L_x\text{Sn}_{1-x})O_2$ ($L = \text{Mg, Ca, Zn; } x < 0,5$), легированных двухвалентными катионами, электропроводность достигает $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 230°C (для состава $K_{0,70}\text{Zn}_{0,35}\text{Sn}_{0,65}\text{O}_2$) [35].

Ниобат калия $2K_2O \cdot 3\text{Nb}_2O_5$ с проводимостью $\sigma \sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре [36].

$K_3\text{Na}_4\text{Sb}_{12}\text{O}_{30}$ со структурой типа KSbO_3 , показывает $\sigma \approx 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 500°C [37].

$K_{3/2}\text{Cr}_{1/2}\text{Te}_{3/2}\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ обладает ионной проводимостью по K^+ . $\sigma \approx 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 230°C [38]

$K_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 30°C [39]

В K_2AlF_5 проводимость обусловлена тепловыми дефектами и составляет $\sigma \approx 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C [40].

5.4.6. Калийпроводящие стекла В отличие от литийпроводящих систем стекол, обладающих высокой проводимостью по катионам K^+ , очень немного стекол $\text{K}_{3,2}\text{Zr}_{1,2}\text{Si}_3\text{P}_{0,8}\text{O}_{12}$ (состав, отвечающий семейству NASICON) стабильны в широком диапазоне температур от 25 до 600°C [41]. Их электропроводность несколько уступает электропроводности стекол KTaO_3 и KNbO_3 , изученных Нассоу [42] (см. рис. IV 5 4 1). В системе $x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ наилучшую проводимость показывают стекла с $x = 0,55$: $\sigma(150^\circ\text{C}) \approx 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [43].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Nakayama S, Kuwata S, Ichimori T et al // J Ceram Soc Japan 1998 Vol 106, N 7 P 715
- 2 Ito Y // Z Kristallogr 1991 Bd 197, N 1 S 75
- 3 Ito Y, Kuehner S, Ghose S // Solid State Ionics 1995 Vol 79 P 120
- 4 Haile S M, Wuensch B J, Siegrist J, Laudise R A // Solid State Ionics 1992 Vol 53/56, pt II P 1292
- 5 Себаис М, Филипенко О С, Победимская Е А и др // Кристаллография 1983 Т 28, № 5 С 880
- 6 Полищук А Ф, Шурхан Т М, Ромащенко Н А // Укр хим журн 1973 Т 39, № 5 С 760
- 7 Natarajan M, Sessco E // Can J Chem 1975 Vol 53 P 1542
- 8 Шехтман Г Ш, Мещерякова М А, Бурмакин Е И, Есина Н О // Электрохимия 1993 Т 29, № 11 С 1414
- 9 Бурмакин Е И, Маркс А Р, Коровенкова Е С, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1998 Т 34, № 5 С 535
- 10 Яновский В К, Воронкова В И // Физ тв тела 1985 Т 27, № 7 С 2183
- 11 Yanovsky V K, Voronkova V I // Phys Stat Sol (a) 1986 Vol 93, N 2 P 665
- 12 Furusawa S-I, Hayashi H, Ishibashi Y et al // J Phys Soc Japan 1993 Vol 62, N 1 P 183
- 13 Sigaryöv S // J Phys D Appl Phys 1993 Vol 26 P 1326
- 14 Forlin T, Bolt R // Solid State Ionics 1995 Vol 78, N 1/2 P 55
- 15 Furusawa S-I, Yanagisawa H, Ishibashi Y // J Phys Soc Japan 1993 Vol 62, N 11 P 4152
- 16 Yanagisawa H, Orihara H, Ishibashi Y // J Phys Soc Japan 1994 Vol 63, N 11 P 4078
- 17 Nagai M, Nishino T, Kanazawa T // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 964
- 18 Филипенко О С, Дорохова Г И, Литвин Б Н и др // Тез докл VIII Всесоюз конф по физ химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов Л, 1983 Т 3 С 144
- 19 Wang E, Greenblatt M // Chem Mater 1991 Vol 3, N 4 P 703
- 20 Wang B, Greenblatt M // Chem Mater 1992 Vol 4, N 3 P 657
- 21 Singh M, Thakur A N, Gaur K, Lal H B // J Mat Sci Lett. 1992 Vol 11, N 3 P 167
- 22 Subramanian M A, Torardi C C // Mat Res Bull 1987 Vol 22, N 7 P 957
- 23 Grins J, Nygren M, Wallin T // Fast ion transport in solids / Eds P Vashishta, J N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 423
- 24 Grins J, Nygren M, Wallin T // Mat Res Bull 1980 Vol 15, N 1 P 53
- 25 Subramanian M A, Subramanian R, Clearfield A // Solid State Ionics 1985 Vol 15, N 1 P 15
- 26 Arillo M A, Gómez J, López M L et al // Solid State Ionics 1997 Vol 95, N 3/4 P 241
- 27 Grins J // Chem Scr 1988 Vol 28, N 1 P 111
- 28 Delmas C, Maazar A, Hagenmüller P // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 83
- 29 Cerisier P, Roux F // Solid State Commun 1978 Vol 26, N 10 P 661
- 30 Szczepaniak W // Mat Sci 1988 Vol 14, N 3 P 71
- 31 Delmas C, Fouassier C, Réau J-M, Hagenmüller P // Mat. Res Bull 1976 Vol 11, N 9 P 1081
- 32 Réau J-M, Delmas C, Hagenmüller P // Solid electrolytes / Eds P Hagenmüller, W van Gool New York, 1978 P 381
- 33 Delmas C, Maazar A, Fouassier C et al // Mat Res Bull 1979 Vol 14, N 3 P 329
- 34 Fauassier C, Matejka G, Réau J-M, Hagenmüller P // Solid State Chem 1973 Vol 6, N 4 P 532

- 35 Maazaz A, Delmas C, Fouassier C et al. // Mat Res Bull 1979 Vol 14, N 2 P 193
 36 Singer J, Fielder W L, Kautz H E, Fordyce J S // J Electrochem Soc 1976 Vol 123, N 5 P 614
 37 Watelet H, Picard J-P, Baud G et al. // Mat. Res. Bull 1981 Vol 16, N 7 P 877
 38 Isasi J, López M L, Veiga M L et al. // J Solid State Chem 1995 Vol 116, N 2 P 290
 39 Tennakone K // Solid State Ionics 1984 Vol 14, N 1 P 51
 40 Schoonman J, Hellstrom E E, Huggins R A // J Solid State Chem 1976 Vol 18, N 2 P 325
 41 Lejeune M, Colomban Ph, Boulot J B // J Non-Cryst Solids 1982 Vol 51, N 2 P 273
 42 Nassau K // J Non-Cryst Solids 1980 Vol 42, N 1/3 P 423
 43 Jan H, Huang W C, Kamitsos E I, Yannopoulos Y D // J Non-Cryst Solids 1997 Vol 222 P 361

Дополнительная литература

- 1 Smurnov N B, Burmakin E I, Shekhtman G Sh Mixed alkali effect in the solid electrolytes with the structure of γ - $K_4P_2O_7$ // Тез докл междунар конф "Стекла и твердые электролиты" СПб, 1999 С 141
 2 Davidov A, Pico C, Verga M L Structure features and ionic conductivity of the $AM_4(PO_4)_3$ orthophosphates (A = Na, K, Rb, M = Ni, Mn) // Solid State Ionics 1999 Vol 124 P 109

§ 6. Твердые электролиты с переносом заряда одновалентными (Rb^+ , Tl^+ , Cs^+) и поливалентными катионами

6.1. Материалы с проводимостью по Rb^+ , Tl^+ и Cs^+

Размеры катионов Rb^+ ($r = 1,47 \text{ \AA}$), Tl^+ ($r = 1,47 \text{ \AA}$) и Cs^+ ($r = 1,67 \text{ \AA}$) значительно превышают размеры ионов Li^+ ($r = 0,68 \text{ \AA}$) и Na^+ ($r = 0,97 \text{ \AA}$), поэтому для их движения в кристаллических структурах материалов должны быть очень широкие каналы проводимости. Таких "рыхлых" структур немного, соответственно стерические ограничения обуславливают, как правило, их худшие транспортные характеристики по сравнению с литиевыми и натриевыми проводниками.

К настоящему времени число изученных материалов невелико и уровень исследований ограничивается чаще всего простым анализом связи величины электропроводности с особенностями кристаллического строения. Поэтому ниже будут рассмотрены лишь наиболее изученные или наиболее интересные системы и материалы.

6.1.1. Твердые рубидийпроводящие электролиты. Выше уже отмечалось, что в материалах со структурой типа β -глинозема легко осуществляется ионный обмен, в том числе и $Na \rightarrow Rb$ [1]. Кристаллическая структура Rb - β - Al_2O_3 аналогична структуре натриевого глинозема, и ионы Rb^+ располагаются в плоскостях проводимости. Из анализа распределения электронной плотности кристалла следует, что Rb^+ заселяют позиции BR, а aBR являются вакантными [2]. Температурные зависимости проводимости Rb - β - Al_2O_3 [3] показаны на рис IV.6.1.1.

Особенности поведения проводимости в высокочастотной области были проанализированы на основе данных ИК-спектроскопии [3, 4].

Для Rb - β - Fe_2O_3 состава $Rb_2O \cdot 6Fe_2O_3$ наряду с ионной проводимостью, которая в диапазоне от 300 до 450°C изменяется от $8,8 \cdot 10^{-6}$ до $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (с энергией активации 0,61 эВ), достаточно велика и электронная составляющая электропроводности (от $5,1 \cdot 10^{-6}$ до $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 и 450°C соответственно) [5].

ТЭЛ с рубидий-катионной проводимостью в системах Rb_2O - AO_2 - M_2O_3 (A = Si, Ge, Ti; M = Ga, Fe) были детально изучены Бурмакиным с сотр. [6-8]. В нестехиометрических фазах с M = Ga (для разрезов с постоянным отношением $Rb_2O/Ga_2O_3 = 1/1$) наблюдается переход от твердых растворов на основе орторомбической структуры $RbGaO_2$ к кубическим,

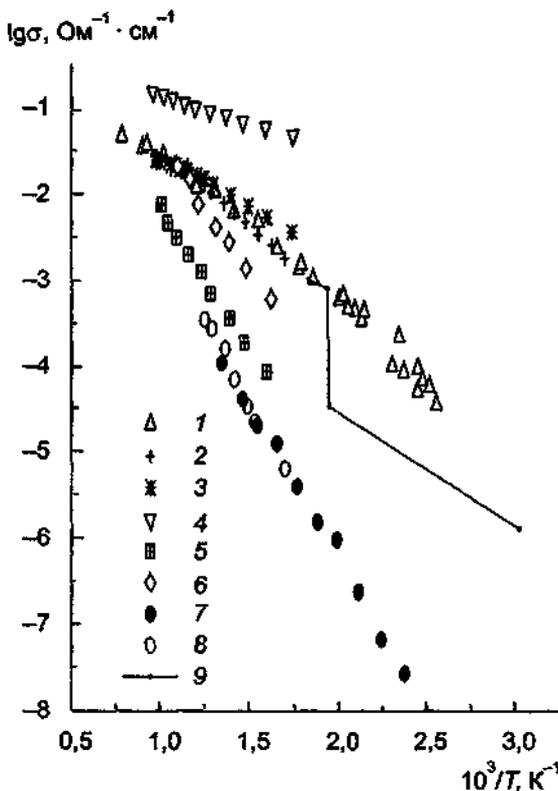


Рис IV.6.1.1 Температурные зависимости проводимости Rb- и Ti-проводящих ТЭЛ

1 — Rb-β-Al₂O₃ [3], 2 — Ga₂O₃-Rb₂O₃-2,5 мол % SiO₂ [7], 3 — Ga₂O₃-Rb₂O₃-5,0 мол % GeO₂ [7], 4 — Fe₂O₃/Rb₂O₃=1,5/2, 7,5 мол % GeO₂ [9], 5 — Rb₄P₂O₇ [12], 6 — Rb₃2Ba₀4P₂O₇ [12], 7 — Rb₂(MoSb)O₆ [13], 8 — Rb₂VP₂O₈ [14], 9 — Ti₂Zn₄ [30]

изоструктурным γ-KFeO₂. Однофазная область кубических нестехиометрических форм сохраняется до содержания 15–20 мол.% AO₂. Введение оксидов четырехвалентных элементов приводит к резкому повышению электропроводности по сравнению с чистым моногаллатом рубидия (рис. IV.6.1.2). Максимум проводимости в изученных системах отвечает области образования кубических твердых растворов (2–7 мол.% AO₂), при этом энергия активации минимальна. Полученные результаты указывают на слабое влияние размера катионов A⁴⁺ на электропроводность. Более высокие электрофизические характеристики были выявлены в системе Rb₂O—TiO₂—Ga₂O₃ путем введения избытка Rb₂O (рис. IV.6.1.2). В системах с A = Si, Ge ввести в кристаллическую решетку кубических твердых растворов дополнительные катионы Rb⁺ не удалось, по-видимому, из-за сильного различия размеров Si⁴⁺ и Ge⁴⁺ по сравнению с Ti⁴⁺.

Аналогичные результаты были получены для систем на основе Fe₂O₃ [8, 9]. В отсутствие добавок моноферрит рубидия имеет смешанный ионно-электронный характер проводимости, причем ионное число переноса составляет $t_{Rb^+} \approx 0,9$ в диапазоне 300–750°C. Введение оксидов четырехвалентных элементов резко понижает электронную проводимость и увеличивает ионную (рис. IV.6.1.2). Образование ГЦК-структуры типа γ-KFeO₂ и введение избытка оксида Rb₂O благоприятствуют ионному транспорту, поэтому в разрезе Fe₂O₃/Rb₂O = 1,5/2 ионная составляющая начинает преобладать уже при 2,5 мол.% AO₂.

В заключение перечислим несколько материалов, характеризующихся рубидий-катионной проводимостью.

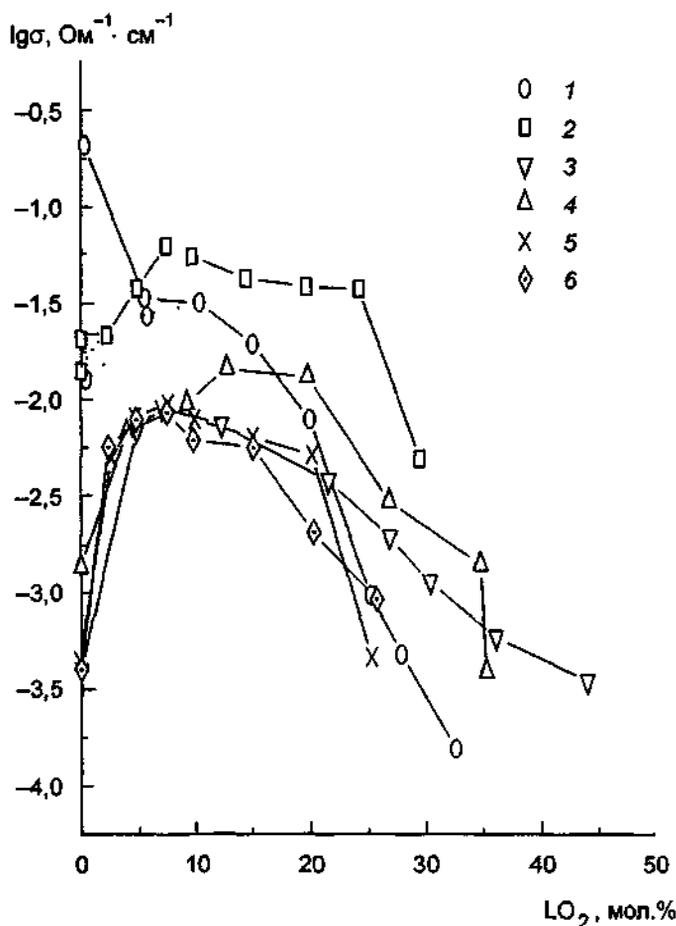


Рис IV.6.12 Концентрационные зависимости проводимости систем $Rb_2O-M_2O_3-L_2O$ при $T = 400^\circ C$

1 — $Fe_2O_3/Rb_2O = 1/1$, GeO_2 [9], 2 — $Fe_2O_3/Rb_2O = 1,5/2$, GeO_2 [9] (сплошная линия — общая проводимость, штриховая — ионная), 3 — $Ga_2O_3/Rb_2O = 1/1$, TiO_2 [6], 4 — $Ga_2O_3/Rb_2O = 1,5/2$, TiO_2 [6], 5 — $Ga_2O_3/Rb_2O = 1/1$, GeO_2 [7], 6 — $Ga_2O_3/Rb_2O = 1/1$, SiO_2 [7]

Высокая ионная электропроводность наблюдается в высокотемпературной фазе Rb_2SO_4 [10, 11] (рис. IV.6.1.3).

Рубидиевый пирофосфат $Rb_4P_2O_7$ оказывается весьма перспективным соединением, проводимость которого составляет около $8 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $350^\circ C$. Эта величина возрастает почти на порядок при создании вакансий за счет легирования кристалла двухвалентными ионами Ba^{2+} для $Rb_{3,2}Ba_{0,4}P_2O_7$ $\sigma = 6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $350^\circ C$ (см. рис. IV.6.1.1) [12]

Для оксида рубидия $Rb(MoSb)O_6$ со структурой пирохлора ионная проводимость около $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при $300^\circ C$) и быстро увеличивается с возрастанием температуры из-за высокой энергии активации ($E_{\sigma T} \approx 0,71 \text{ эВ}$), как это видно из рис. IV.6.1.1 [13]

Для слоистого соединения $Rb_2VP_2O_8$ электропроводность керамических образцов составляет $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $300^\circ C$ (рис. IV.6.1.1) [14].

Рубидиевый алюмосиликат $RbAlSi_2O_6$ имеет $\sigma(300^\circ C) \approx 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [15].

Стибат-фосфаты $Rb_3Sb_3P_2O_{14}$ и $Rb_3Sb_5P_2O_{12}$ со слоистой и каркасной структурами показывают $\sigma \sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $300^\circ C$ [16].

В материалах со структурой типа NASICON удалось получить [17] двойной фосфат $RbZr_2(PO_4)_3$, который при $300^\circ C$ имеет $\sigma = 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ с соответствующей энергией активации $E_{\sigma T} = 0,25 \text{ эВ}$.

Рубидиево-галлиевый хромат $RbGa(CrO_4)_2$ имеет слоистую структуру из GaO_6 -октаэдров и CrO_4 -тетраэдров. Ионы рубидия, расположенные между слоями, обеспечивают проводимость $\sigma = 3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $180^\circ C$ [18].

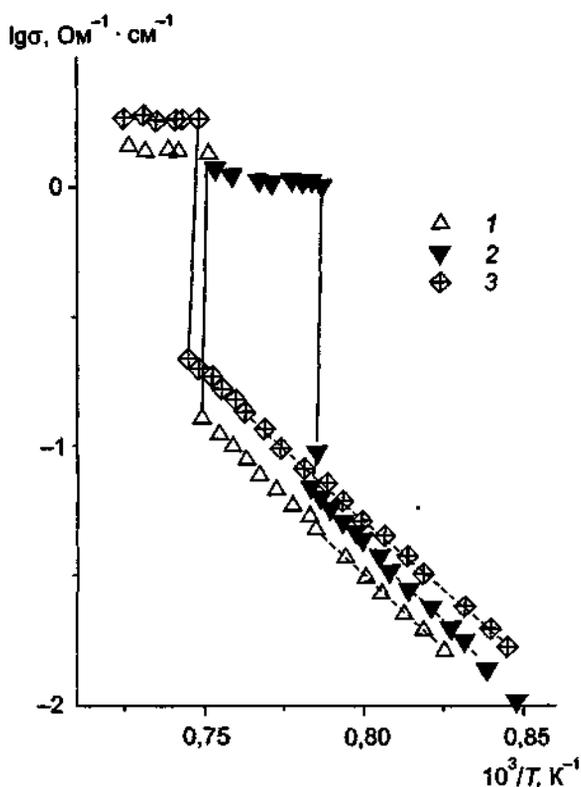


Рис IV 6 13 Температурные зависимости проводимости M_2SO_4 [10]

1 — $M = Rb$, 2 — $M = Cs$, 3 — $M = K$.

Для одномерного проводника $Rb_x[Ga_xGa_{8-x}Ti_{16-x}O_{56}]$ [19–22] со структурой типа голландита высокая электропроводность ($\sigma \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре) была получена при измерениях в СВЧ-диапазоне

6.1.2. Твердые таллийпроводящие электролиты. Размер иона таллия приблизительно соответствует размеру катионов Rb^+ , поэтому соответственно ожидать примерно одинаковых электрофизических свойств Tl- и Rb-содержащих соединений, особенно изоструктурных.

Действительно, кристаллическая структура Tl- β - Al_2O_3 изоморфна структуре Rb- β - Al_2O_3 и катионы Tl^+ также заселяют в основном BR-позиции [23, 24]. При комнатной температуре $\sigma = 2,10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ с энергией активации 0,36 эВ [25].

Сложные таллиевые оксиды со структурой пирохлора $Tl_{1+x}(Ta_{1+x}W_{1-x})O_6$ имеют [26, 27] неплохую проводимость $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ уже при комнатной температуре; концентрационные зависимости электропроводности при повышенных температурах показаны на рис. IV.6.1.4. Туннельной структурой обладают и сложные нестехиометрические оксиды $Tl_{1+2x}(M_{30+x}W_{3-x})O_{90}$ ($M = Ta, Nb; 0 \leq x \leq 3$). Их проводимость очень близка к проводимости Tl-пирохлоров и меняется (при комнатной температуре) от $3,6 \cdot 10^{-7}$ до $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для образцов с $M = Ta$ и в несколько раз ниже для фаз с $M = Nb$ [27] (рис. IV.6.1.4).

Ниобаты таллия $Tl_4Nb_6O_{17}$ и $Tl_2O \cdot 6Nb_2O_5$ имеют проводимость около $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C и $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 100°C [28, 29].

В иодате таллия Tl_2ZnI_4 был обнаружен [30] фазовый переход при $T \approx 240^\circ\text{C}$, переводящий кристалл в фазу с высокой ионной проводимостью: $\sigma \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 300^\circ\text{C}$

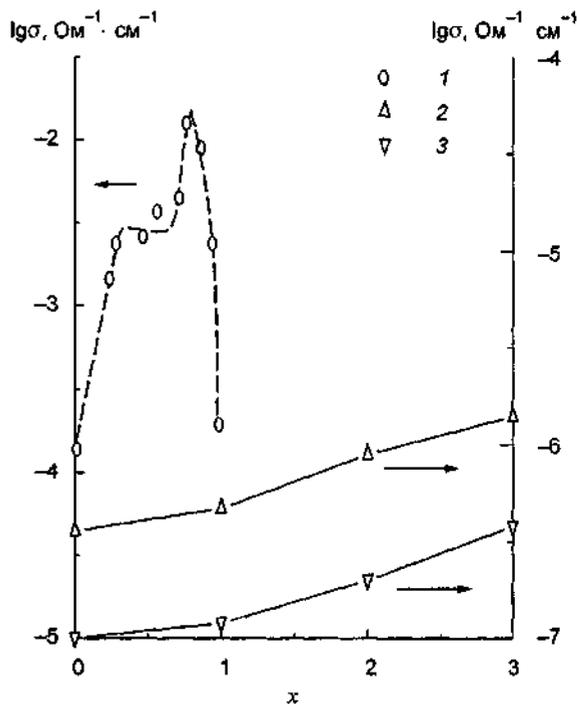


Рис IV 6 1 4 Концентрационные зависимости проводимости танталовых вольфрамов

1 — $\text{Pt}_{1-x}(\text{Ta}_{1-x}\text{W}_{1-x})\text{O}_6$ при 400°C (по данным [26]), 2 — $\text{Pt}_{1-x}(\text{Ta}_{30+x}\text{W}_{3-x})\text{O}_{90}$ при 25°C (по данным [27]), 3 — $\text{Pt}_{1-x}(\text{Nb}_{30+x}\text{W}_{3-x})\text{O}_{90}$ при 25°C (по данным [27])

(рис. IV.6.1.1). Фазовый переход наблюдается и в Ti_4CdI_6 и $\sigma \approx 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $T = 300^\circ\text{C}$ [31].

6.1.3. Твердые цезийпроводящие электролиты. Наиболее проводящими и лучше изученными материалами являются твердые растворы на основе CsMO_2 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$) [7, 32–34] (рис. IV.6.1.5), структура которых производна от структуры кристобалита. Введение четырехвалентных катионов Si, Ge стабилизирует ГКЦ-решетку типа высокотемпературной γ -модификации KFeO_2 и приводит к образованию вакансий в Cs-подсистеме. Концентрационные зависимости проводимости ряда ТЭЛ показана на рис. IV.6.1.6.

Рассмотрим влияние размерного фактора на транспортные ТЭЛ на основе соединений типа XMO_2 ($X = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$). В таких нестехиометрических фазах $\text{X}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$ максимальная проводимость достигается в ферритных системах, что отвечает наибольшему размеру катионов Fe^{3+} по сравнению с Al^{3+} и Ga^{3+} и соответственно максимальному размеру каналов миграции щелочных катионов. Однако, как видно из рис. IV.6.1.7,а, где приведены данные для электролитов с добавкой титана, если при переходе от $M = \text{Al}$ к $M = \text{Ga}$ параметры электропроводности изменяются незначительно, характеристики фаз с $M = \text{Fe}$ существенным образом меняются, хотя размеры ионов близки. Поэтому Бурмакиным с соотр. было предложено [35] учитывать поляризуемость жесткой решетки, связанную с динамическими изменениями каналов миграции. Структура ТЭЛ основана на трехмерном каркасе из MO_4 -тетраэдров, и поляризуемость решетки связана с поляризуемостью катионов M^{3+} . На рис. IV.6.1.7,б приведены зависимости σ и $E_{\sigma T}$ от величины поляризуемости ионов M^{3+} . Видно, что кривые зависимостей транспортных характеристик от коэффициентов поляризуемости более сглажены и не имеют аномалий при переходе от галлатных к ферритным системам.

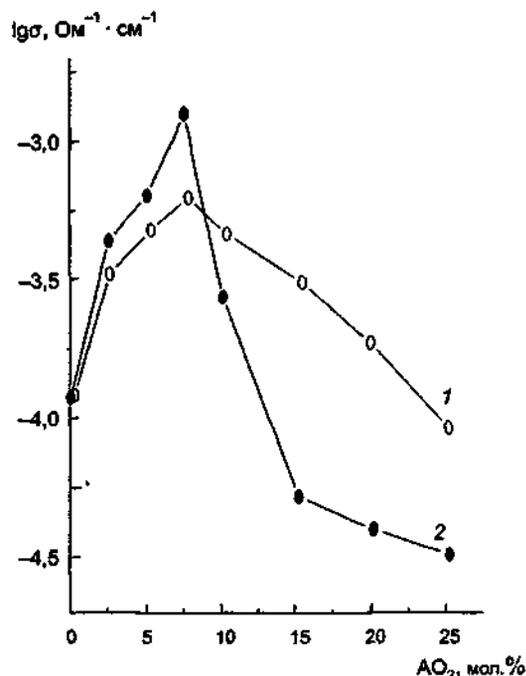
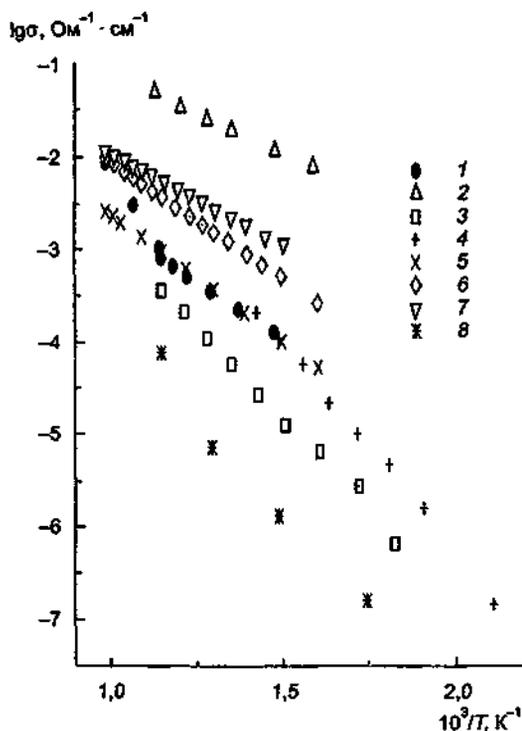


Рис. IV.6.1.5. Температурные зависимости Cs-проводящих ТЭЛ.

1 — $\text{Cs}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (по данным [36]); 2 — $\text{Cs}_{3,6}\text{Ba}_{0,3}\text{P}_2\text{O}_7$ (по данным [36]); 3 — $\text{Cs}_2\text{TiP}_2\text{O}_8$ (по данным [37]); 4 — $\text{Cs}_2\text{VP}_2\text{O}_8$ (по данным [37]); 5 — CsGaO_2 (по данным [34]); 6 — $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 0,22\text{SiO}_2 \cdot \text{Cs}_2\text{O}$ (по данным [34]); 7 — $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 0,16\text{GeO}_2 \cdot \text{Cs}_2\text{O}$ (по данным [34]); 8 — $\text{CsAlSi}_2\text{O}_5$ (по данным [15]).

Рис. IV.6.1.6. Концентрационные зависимости проводимости в системах $\text{CsGaO}_2\text{—AO}_2$ [34] при $T = 400^\circ\text{C}$.

1 — $\text{CsGaO}_2\text{—SiO}_2$; 2 — $\text{CsGaO}_2\text{—GeO}_2$.

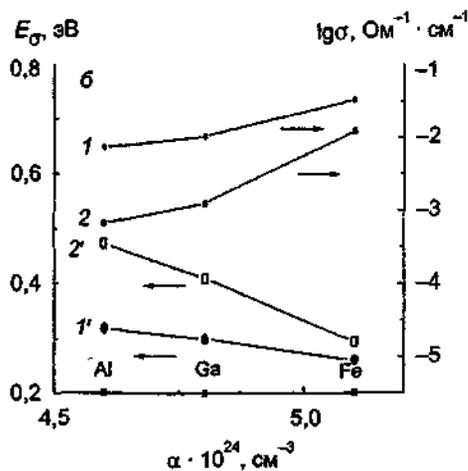
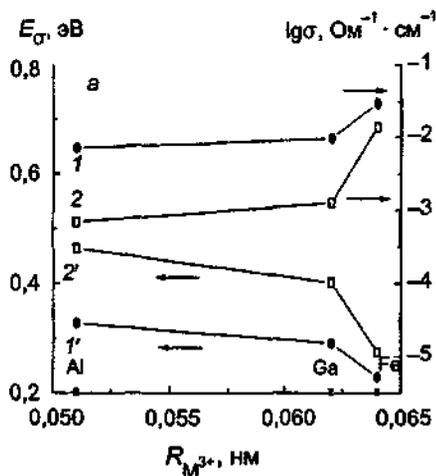


Рис. IV.6.1.7. Проводимость при 400°C (1, 2) и энергия активации (1', 2') твердых растворов $\text{A}_{0,9}\text{M}_{0,9}\text{Ti}_{10,3}\text{O}_2$ в зависимости от радиуса (а) и коэффициента поляризуемости (б) катионов M^{III} . 1, 1' — $\text{A} = \text{Rb}$; 2, 2' — $\text{A} = \text{Cs}$ (по данным [35]).

Влияние модифицирующих катионов A^{4+} проявляется в цезиевых электролитах, где стерические затруднения при миграции катионов наиболее заметны (рис. IV.6.1.8). Более сглаженные кривые получаются в случае использования коэффициентов поляризуемости (рис. IV.6.1.8,б).

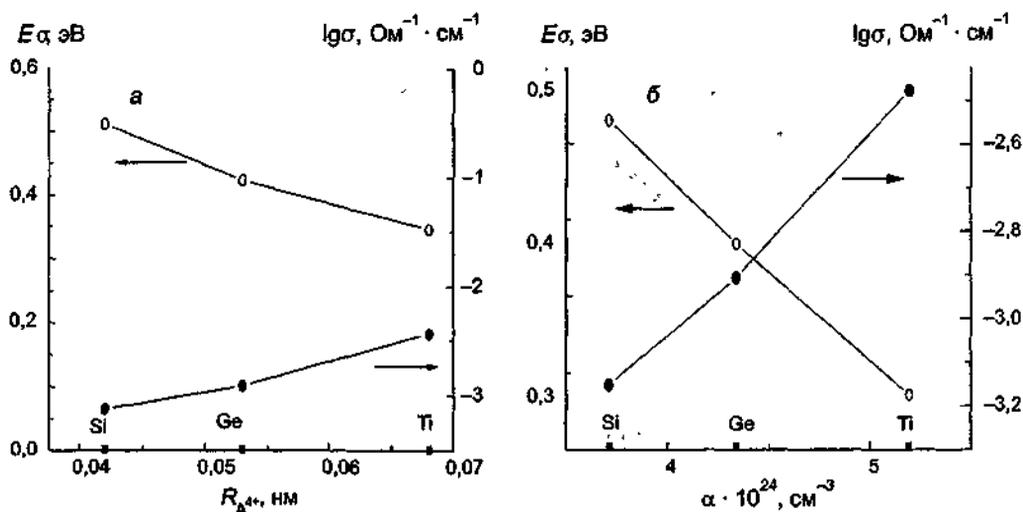


Рис. IV.6.1.8. Проводимость (1) и энергия активации (2) твердых растворов $\text{Cs}_{0.9}\text{Ga}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ в зависимости от радиуса (а) и коэффициента поляризуемости (б) катионов M^{IV} (по данным [35]).

Электропроводность пирофосфата цезия $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$ не очень высока, однако допирование базового соединения двухвалентными катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} позволяет достичь $\sigma = (1,25-5) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 400–600°C [12, 36] (рис. IV.6.1.5). Максимальные значения электропроводности отвечают верхним границам областей существования твердых растворов на основе $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Титановый и ванадиевый пирофосфаты $\text{Cs}_2\text{TiP}_2\text{O}_8$ и $\text{Cs}_2\text{VP}_2\text{O}_8$ имеют немного меньшую электропроводность: $\sigma = 2,04 \cdot 10^{-5}$ и $1,66 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 430°C [14, 37] (см. рис. IV.6.1.5).

Аломосиликат $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ показывает [15] низкие значения σ : $1,6 \cdot 10^{-7}$ и $7,6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 и 600°C соответственно (см. рис. IV.6.1.5).

Электропроводность сульфата цезия относительно высока только при повышенных температурах: $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1000°C [10] (см. рис. IV.6.1.3).

Для двойного фосфата $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, имеющего структуру типа NASICON, была отмечена [17] высокая ионная проводимость: $\sigma(300^\circ\text{C}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ с энергией активации $E_{\sigma T} = 0,76 \text{ эВ}$.

Цезий-катионная проводимость соединений состава $\text{Cs}_2[\text{Ga}_x\text{Ga}_{8-x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}]$ наблюдается только в СВЧ-диапазоне [19, 38].

Целый комплекс работ был выполнен по изучению транспортных свойств в системах $\text{AMO}_2-\text{A}^1\text{MO}_2-\text{LO}_2$ ($A, A^1 = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$; $L = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}$) [39–41]. В качестве примера на рис. IV.6.1.9 показаны зависимости ионной проводимости и энергии активации от соотношения количеств K- и Rb-ионов в системе $(1-y)\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{AlO}_2 \cdot y\text{TiO}_2$ [40]. Наблюдаемые экстремальные зависимости электрофизических параметров характерны и для других аналогичных систем, причем концентрация LO_2 ($L = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}$), а также природа катионов, входящих в жесткую решетку, не оказывают заметного влияния на полищелочной эффект.

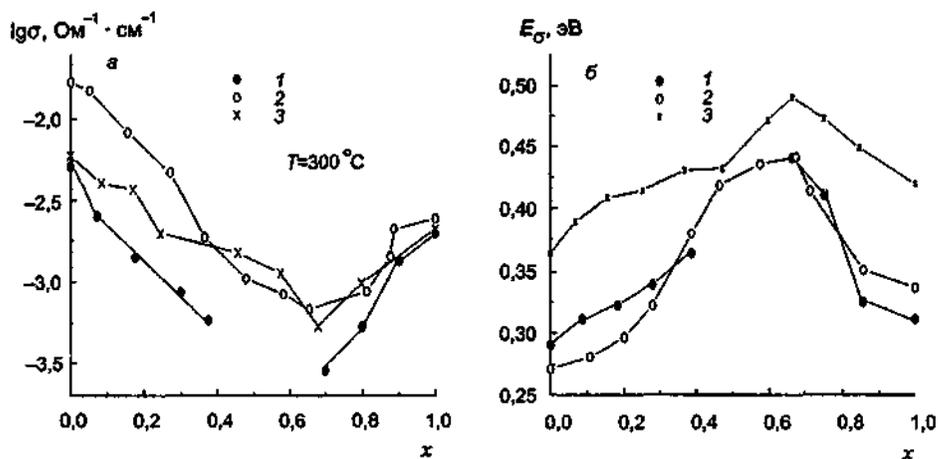


Рис IV 6 1 9 Композиционные зависимости проводимости (а) и энергии активации (б) ТЭЛ систем $(1-x)\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{AlO}_2 \cdot y\text{TiO}_2$ для y , равному 0,10 (1), 0,15 (2) и 0,25 (3) (по данным [40])

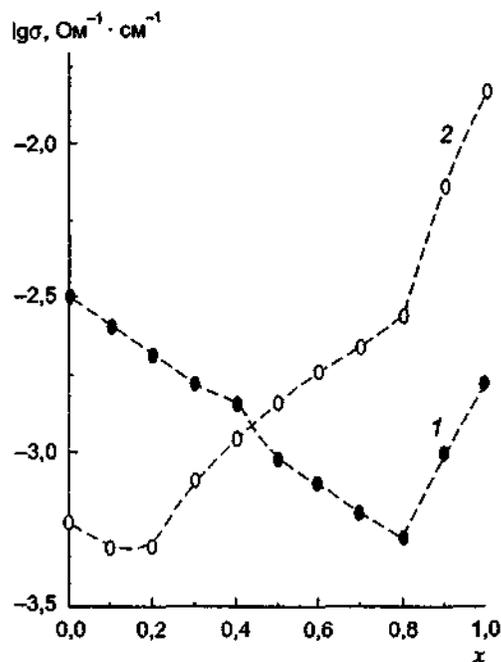


Рис IV 6 1 10 Композиционные зависимости проводимости ТЭЛ систем $0,75[(1-x)\text{Rb}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{FeO}_2-x\text{CsFeO}_2] \cdot 0,25\text{TiO}_2$ (1) и $0,75[(1-x)\text{Cs}_{0,7}\text{Rb}_{0,3}\text{FeO}_2-x\text{KFeO}_2] \cdot 0,25\text{TiO}_2$ (2) при 300°C (по данным [43])

В системах $(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\text{MO}_2-\text{TiO}$ ширина однофазных областей твердых растворов со структурой типа $\gamma\text{-KFeO}_2$ растет с увеличением размера катионов жесткой решетки. Введение третьего щелочного катиона приводит к возрастанию полищелочного эффекта, как это показано на рис. IV.6.1.10 [42–45].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Kummer J T // Progr Solid State Chem 1972 Vol 7 P 141
- 2 Kodama T, Muto G // J Solid State Chem 1978 Vol 19, N 1 P 35
- 3 Allen S J, Cooper A S, DeRosa F e a. // Phys Rev B 1978 Vol 17, N 10 P 4031
- 4 Chandrasechar H R, Burns G, Chandrasechar G V // Solid State Commun 1978 Vol 27, N 9 P 829
- 5 Белоус А Г, Дидух И Р, Новосадова Е Б // Изв АН СССР Неорг материалы 1987 Т 23, № 12 С 2045
- 6 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1988 Т 24, № 3 С 383
- 7 Бурмакин Е И, Смольников В В, Шехтман Г Ш, Коровенкова Е С // Электрохимия 1990 Т 26, № 11 С 1528
- 8 Бурмакин Е И, Смольников В В, Шехтман Г Ш, Коровенкова Е С // Электрохимия 1992 Т 28, № 6 С 947
- 9 Смольников В В, Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1996 Т 32, № 7 С 891
- 10 Полищук А Ф, Шурхал Т М, Ромащенко Н А // Укр хим журн 1973 Т 39, № 5 С 760
- 11 Полищук А Ф, Шурхал Т М // Труды конф "Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов" Свердловск, 1973 Ч 1 С 125
- 12 Шехтман Г Ш, Мещерякова М А, Бурмакин Е И, Есина Н О // Электрохимия 1993 Т 29, № 11 С 1414
- 13 Garcia-Martin S, Veiga M L, Jerez A e a. // J Solid State Inorg Chem 1991 Vol 28, N 2 P 363
- 14 Daidouh A, Veiga M L, Pico C // Solid State Ionics 1998 Vol 106, N 1/2 P 103
- 15 Nakayama S, Kuwata S, Ichimori T e a. // J Ceram Soc Japan 1998 Vol 106, N 7 P 715
- 16 Wang E, Greenblatt M // Chem Mater 1991 Vol 3, N 4 P 703
- 17 Петков В И, Орлова А И, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1996 Т 32, № 5 С 621
- 18 Saavedra M J, Parada C, Rojo J // J Mat Chem 1998 Vol 8, N 9 P 2077
- 19 Yoshikado S, Ohachi T, Taniguchi I e a. // Solid State Ionics 1988 Vol 28/30, pt I P 173
- 20 Fujiki Y, Watanabe W, Sasaki T e a. // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 136
- 21 Yoshikado S, Ohachi T, Taniguchi I e a. // Ibid P 142
- 22 Onoda Y, Watanabe W, Fujiki Y e a. // Ibid P 147
- 23 Kodama T, Mato G // J Solid State Chem 1976 Vol 17, N 1, 2 P 61
- 24 Collin G, Boilot J P, Kahn A e a. // J Solid State Chem 1977 Vol 21, N 4 P 283
- 25 Whittingham M S, Huggins R A // Nat Bur Stand Special Publ 1972 Vol 364 P 139
- 26 Grins J, Nygren M, Wallin T // Fast ion transport in solids / Eds P Vashushta, T N Mundy, G K Shenoy Amsterdam, 1979 P 423
- 27 Michel C, Guyotarc'h A, Deschanvres A, Raveau B // Mat. Res Bull 1978 Vol 13, N 3 P 197
- 28 Беллев И Н, Налбандян В Б // Журн неорг химии 1983 Т 28, № 8 С 2154
- 29 Беллев И Н, Налбандян В Б, Трубников И Л, Медведев Б С // Журн неорг химии 1984 Т 29, № 1 С 254
- 30 Atmiring R L, Shriver D F, Kamimoto M, Whitmore D H // J Solid State Chem 1977 Vol 21, N 3 P 185
- 31 Nair S M, Rafiuddin Y A I, Ahmad A // Solid State Ionics 1996 Vol 86/88, pt I P 137
- 32 Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Тез докл VI Всесоюз конф по электрохимии М, 1982 Т 3 С 186
- 33 Бурмакин Е И, Крикунов А А, Шехтман Г Ш // Тез докл IV Уральск конф "Высокотемп физ химия и электрохимия" Свердловск, 1985 Т 2 С 125
- 34 Смольников В В, Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1992 Т 28, № 12 С 1866
- 35 Бурмакин Е И, Смольников В В, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1993 Т 29, № 8 С 1037
- 36 Смирнов Н Б, Бурмакин Е И, Коровенкова Е С и др // Электрохимия 1998 Т 34, № 8 С 904
- 37 Daidouh A, Veiga M L, Pico C // Solid State Ionics 1997 Vol 104 P 285
- 38 Yoshikado S, Funatomi H, Taniguchi I e a // Solid State Ionics 1996 Vol 86/88, pt II P 1325
- 39 Бурмакин Е И, Смирнов Н Б, Есина Н О, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1993 Т 29, № 8 С 1034
- 40 Смирнов Н Б, Бурмакин Е И, Есина Н О, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1996 Т 32, № 4 С 542
- 41 Смирнов Н Б, Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Там же С 539
- 42 Смирнов Н Б, Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1996 Т 32, № 11 С 1393
- 43 Смирнов Н Б, Бурмакин Е И, Есина Н О, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1996 Т 32, № 4 С 536
- 44 Смирнов Н Б, Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1996 Т 32, № 5 С 558
- 45 Смирнов Н Б, Бурмакин Е И, Шехтман Г Ш // Электрохимия 1997 Т 33, № 12 С 1461

6.2. Материалы с проводимостью по мультивалентным катионам

6.2.1. Мультивалентные β'' -глиноземы. Первое указание о синтезе β'' -глиноземов, содержащих двухвалентные катионы Ba^{2+} , было сделано Тороповым еще в 1935 г. [1]. Через несколько лет [2, 3] им же были отмечены хорошие ионно-обменные свойства $BaO \cdot 6Al_2O_3$, что указывало на высокую подвижность катионов бария (см также [4]).

Спустя почти 25 лет Яо и Каммер при изучении ионного обмена натриевого β -глинозема с различными двухвалентными катионами обнаружили не очень высокую диффузию M^{2+} ($M = Pb, Sr, Ca, Zn, Fe, Mn, Cu, Hg, Sn, Cd, Ba, Hg$) в β -фазах [5]. Дальнейшие исследования материалов на основе β -фаз, приготовленных методом ионного обмена [6], показали достаточно быструю электрическую и механическую деградацию глинозёмов при повышенных температурах. Вместе с тем M^{2+} - β - Al_2O_3 , синтезированные прямыми методами, более стабильны. Детальное влияние условий синтеза и исходного соотношения компонент на свойства керамики и электрохимические характеристики Sr- β - и Ba- β - Al_2O_3 рассмотрены в работах [7, 8].

В 1980 г. Даном и Фаррингтоном [9] была открыта высокая ионная проводимость M^{2+} - β'' - Al_2O_3 ($M = Ba, Cd$ и Sr): $\sigma(300^\circ C) \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Монокристаллы двухвалентных β'' -глинозёмов получали из кристаллов Na- β'' - Al_2O_3 путем ионного обмена $Na \rightarrow M^{2+}$; условия для полного ионного замещения приведены в табл. 1 [10, 11]. Полнота ионного обмена может быть установлена по данным радиохимического анализа [12].

Температурные зависимости проводимости M - β'' - Al_2O_3 приведены на рис. IV 6.2.1, а типичные значения σ даны в табл. 2 [13–15]. Как видно из этих данных, величины σ сильно различаются в низкотемпературной области, но выше $400^\circ C$ все материалы демонстрируют высокую электропроводность. Как и для других β -глинозёмов, на проводимости в заметной степени сказываются химический состав и состояние (моно- или поликристалл) образца [14, 16, 17].

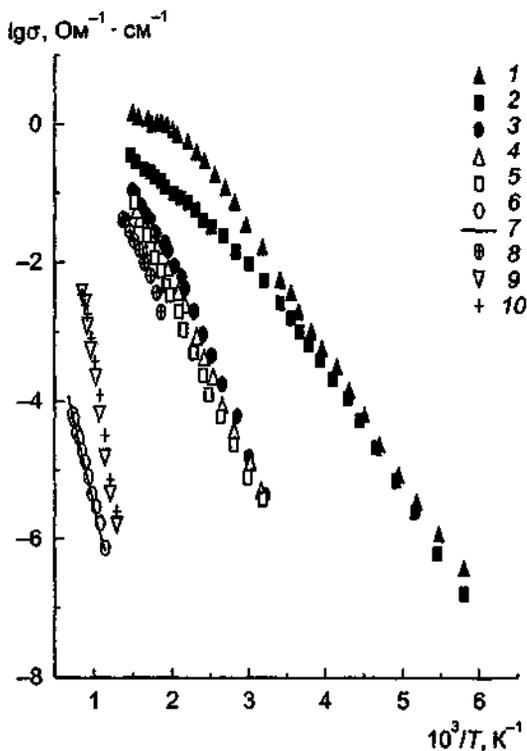


Рис IV 6 2 1 Температурные зависимости материалов с проводимостью по катионам двухвалентных металлов

1 — Na- β'' - Al_2O_3 (по данным [14]), 2 — Pb^{2+} - β'' - Al_2O_3 (по данным [14]), 3 — Ca- β'' - Al_2O_3 (по данным [14]), 4 — Sr- β'' - Al_2O_3 (по данным [14]), 5 — Ba- β'' - Al_2O_3 (по данным [14]), 6 — Sr- β - Al_2O_3 (по данным [7]), 7 — Ba- β - Al_2O_3 (по данным [8]), 8 — Ca- β'' - Al_2O_3 (по данным [10]), 9 — $MgZr_4(PO_4)_6$ (по данным [46]), 10 — $ZnZr_4(PO_4)_6$ (по данным [46])

Таблица 1 Экспериментальные условия для осуществления полного ионного обмена $\text{Na} \rightarrow \text{M}$ в $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10, 11]

M	Состав расплава, мол %	T , °C	Время, ч
Ca^{2+} *	CaCl_2	770	23
Sr^{2+}	$47\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - 53\text{SrCl}_2$	550	20
Ba^{2+}	$62\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - 38\text{BaCl}_2$	550	20
Zn^{2+} *	ZnCl_2	500	24
Cd^{2+}	CdCl_2	600	20
Hg^{2+}	HgCl_2	300	14
Pb^{2+}	PbCl_2	525	20
Mn^{2+}	MnCl_2	650	15
Eu^{2+}	EuI_2	500	120
Ni^{2+}	NiI_2	600	144

* Использовались кристаллы $\text{Ag}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 2 Транспортные характеристики $\text{M}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

M	$\sigma(300^\circ\text{C})$, $\text{Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$E_{\sigma T}$, эВ
Na	$9,1 \cdot 10^{-1}$	*
Pb	$1,5 \cdot 10^{-1}$	*
Ca	$3,9 \cdot 10^{-2}$	*
	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,57
Sr	$2,4 \cdot 10^{-2}$	0,57
Ba	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,58
Eu	$4,7 \cdot 10^{-2}$ (400°C)	*

* Неаррениусовское поведение $\sigma(T)$

Таблица 3 Кристаллографические характеристики $\text{M}^{2+}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28]

M^{2+}	$r_i(\text{M}^{2+})$, Å	a , Å	c , Å	Заселенность mO-позиций, %
Ba	1,35	5,169	34,084	—
Pb	1,19	5,610	33,967	10
Sr	1,18	5,610	33,720	61
Ca	0,98	5,613	33,270	47
Cd	0,95	5,620	33,146	53
Mn	0,83	5,618	33,141	60
Zn	0,74	5,623	33,517	27

Структурные исследования $\text{M}^{2+}-\beta''\text{-глиноземов}$ показывают [18–23], что распределение двухвалентных катионов и ионов кислорода O(5) (расположенных в щелях проводимости) сильно зависит от ионного радиуса M^{2+} и параметра c кристаллической решетки (рис IV.6 2.2, табл. 3). Размеры ионов Ca^{2+} и Na^+ близки, однако большой положительный заряд Ca^{2+} “стягивает” шпинельные блоки, что приводит к уменьшению параметра c . Искажение связей $\text{Al}-\text{O}(5)-\text{Al}$ смещает часть ионов Ca^{2+} из позиций BR (6c) в mO (9d). Большие ионы бария “раздвигают” шпинельные блоки, что отражается на увеличении параметра c . Связи $\text{Al}-\text{O}(5)-\text{Al}$ растягиваются и не могут “сдвинуть” катионы Ba^{2+} , которые занимают только BR-позиции, в mO-места. Для Zn^{2+} - и $\text{Mn}^{2+}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ катионы занимают позиции BR и mO

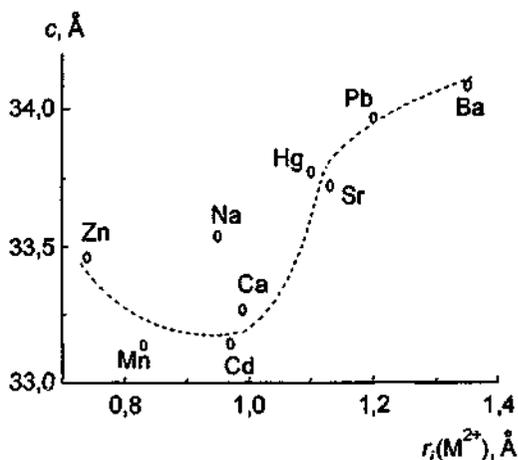


Рис. IV.6.2.2. Зависимость параметра решетки c от ионного радиуса (r_i) двухвалентного катиона в M^{2+} - β'' - Al_2O_3 (по данным [18, 23]).

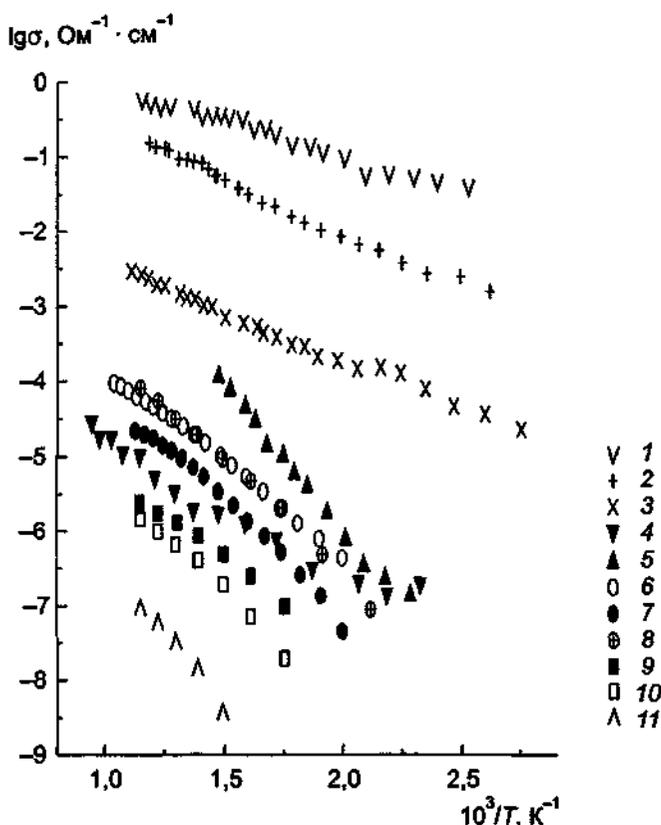


Рис. IV.6.2.3. Температурные зависимости проводимости материалов с проводимостью по трехвалентным ионам.

1 — Na - β'' - Al_2O_3 [34]; 2 — Ho (9%) β'' - Al_2O_3 [34]; 3 — Ho (79%) β'' - Al_2O_3 [34]; 4 — Ho (98%) β'' - Al_2O_3 [34]; 5 — Gd - β'' - Al_2O_3 [34]; 6 — $Sc_2(WO_4)_3$ [55]; 7 — $Y_2(WO_4)_3$ [55]; 8 — $(Al_2(WO_4)_3)_{0.1}-(Sc_{0.5}Lu_{0.5})_2(WO_4)_3$ [52]; 9 — $Al_2(WO_4)_3$, σ || оси a [51]; 10 — $Al_2(WO_4)_3$, σ || оси b [51]; 11 — $Al_2(WO_4)_3$, σ || оси c [51].

В отличие от Na-β''-глинозема в M²⁺-β''-глиноземах также наблюдается разупорядочение кислорода O(5), для которого обнаружено смещение из 3b-позиций. Возможное упорядочение (двумерное в плоскости проводимости и трехмерное с образованием сверхструктурных мотивов (или кластеров)) отмечалось в работах [20, 24, 25].

Низкая подвижность двухвалентных катионов в β-фазе связана, по мнению Фаррингтона и Дана [10], с тем, что все катионы M²⁺ находятся в BR-позициях. Хотя в случае полного замещения Na→M²⁺ в решетке остаются вакантные BR-места (по которым может осуществляться перенос), однако высокие потенциальные барьеры сильно затрудняют диффузию.

Напомним, что в β''-фазах позиции BR и aBR эквивалентны, и только для состава Na_{1-x}Mg_xAl_{11-x}O₁₇ с x = 1 все они полностью заняты ионами натрия. В хороших проводниках x = 0,67, т.е. в кристалле существуют вакансии, с помощью которых и происходит транспорт катионов Na⁺. Замещение ионов натрия на катионы M²⁺ приводит к увеличению числа вакансий: от 16% вакансий в Na_{1,67}Mg_{0,67}Al_{10,33}O₁₇ до 58% в M²⁺_{0,84}Mg_{0,67}Al_{10,33}O₁₇. По-видимому, рост концентрации вакансий благоприятно сказывается на транспортных характеристиках материала.

Как видно из рис. IV.6.2.1, среди всех M²⁺-β''-фаз выделяется Pb-β''-Al₂O₃, имеющий очень высокую проводимость, сравнимую с σ Na-β''-Al₂O₃ в низкотемпературной области (T < 300°C). Это связано, возможно, с сильным взаимодействием ион—вакансия и высокой электронной поляризуемостью катионов Pb²⁺.

В натриевом β''-глиноземе обмен сравнительно легко осуществляется и с трехвалентными лантаноидными катионами [26–28]. При комнатной температуре Gd³⁺-β''- и Eu³⁺-β''-глиноземы являются практически изоляторами (σ < 10⁻¹² Ом⁻¹·см⁻¹), но уже при 400°C проводимость материалов достаточно велика (σ ~ 10⁻⁵ Ом⁻¹·см⁻¹) и сравнима с кислород-ионной проводимостью оксида циркония, стабилизированного кальцием. Температурные зависимости некоторых R³⁺-β''-глиноземов приведены на рис. IV.6.2.3.

R³⁺-катионы заселяют в основном mO-позиции (лишь незначительное число R³⁺ находится в BR-позициях), и, кроме того, анионы кислорода O(5) смещаются из 3d-положений к лантаноидным ионам [28–30]. Помимо одиночных ионов R³⁺ возможно существование и ионных пар [29]. 3D-сверхструктура была найдена в Nd³⁺-, Gd³⁺- и Eu³⁺-β''-глиноземах [31].

Метод ионного обмена позволяет получить смешанные кристаллы Na/M²⁺(R³⁺)-β''-глиноземы. На рис. IV.6.2.4,а показаны концентрационные зависимости проводимости Na⁺/Ba²⁺-β''-глиноземов, рассчитанные методом Монте-Карло [32]. В этих кристаллах катионы натрия и бария занимают только BR-позиции. При замещении Na⁺→Ba²⁺ в проводящей зоне возрастает число вакансий, что сказывается на повышении проводимости. Однако при дальнейшем увеличении содержания Ba²⁺ взаимодействие между Na⁺ и Ba²⁺ приводит к ухудшению транспортных свойств.

В случае замещения натрия трехвалентными ионами Nd³⁺, Pr³⁺, La³⁺ наблюдается почти линейное уменьшение электропроводности с увеличением степени обмена (рис. IV.6.2.4,б) [28, 33–35]. Такое поведение согласуется с модельными расчетами [28], учитывающими, что наличие малоподвижных катионов R³⁺ в mO-позициях блокирует движение Na⁺ через соседние BR-места. Кроме того, следует учитывать сужение расстояния между шпинельными блоками в смешанных кристаллах [30], что ухудшает геометрию щели проводимости. Приведем электрофизические характеристики смешанных кристаллов (Na⁺, Ho³⁺)-β''-Al₂O₃ [34]:

Содержание Ho, %.....	0	9	34	79	98
$E_{\sigma T}(150^\circ\text{C}), \text{эВ}.....$	0,222	0,099	0,028	0,231	0,058
$E_{\sigma T}(500^\circ\text{C}), \text{эВ}.....$	0,150	0,357	0,455	0,354	0,456
$\sigma(100^\circ\text{C}), \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}.....$	$4,7\cdot 10^{-2}$	$1,9\cdot 10^{-2}$	$1,6\cdot 10^{-3}$	$3\cdot 10^{-5}$	$1,9\cdot 10^{-7}$
$\sigma(300^\circ\text{C}), \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}.....$	$3,4\cdot 10^{-1}$	$2,4\cdot 10^{-2}$	$5\cdot 10^{-3}$	$3,8\cdot 10^{-4}$	$5,3\cdot 10^{-7}$
$\sigma(500^\circ\text{C}), \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}.....$	$5,9\cdot 10^{-1}$	$1,2\cdot 10^{-1}$	$2\cdot 10^{-2}$	$1,8\cdot 10^{-3}$	$4,2\cdot 10^{-6}$
$D_{\text{Na}}(300^\circ\text{C}), \text{см}^2/\text{с}.....$	$2,4\cdot 10^{-5}$	$1,2\cdot 10^{-6}$	$3,8\cdot 10^{-7}$	$8,2\cdot 10^{-9}$	$7,2\cdot 10^{-10}$

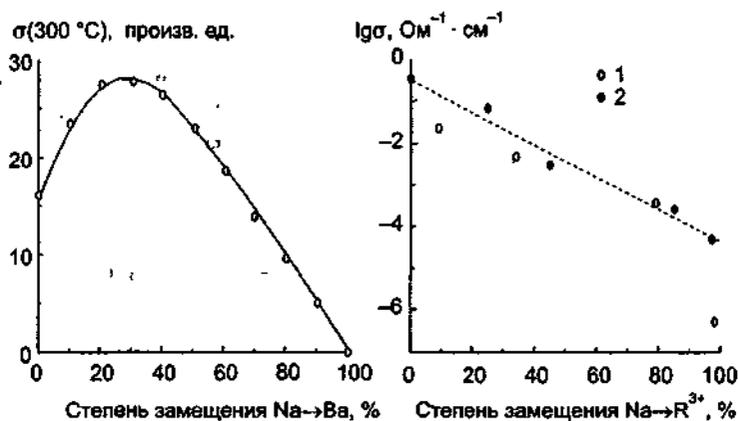


Рис IV 6 2 4 Концентрационные зависимости проводимости систем Na/R-β"-Al₂O₃

а — R = Ba, данные, рассчитанные методом Монте-Карло [32], б — R = Ho (1), по данным [34]; R = Pt (2), по данным [35] при T = 570 К.

Ионная проводимость была обнаружена и в двухвалентных галлатах со структурой β-глинозема [36].

Использование метода ионного обмена позволяет легко вводить в матрицу кристалла β-глинозема трехвалентные ионы редкоземельных и переходных металлов, которые служат оптическими центрами. Важно, что концентрацию таких центров легко варьировать и эти центры располагаются очень равномерно по всему образцу (из-за высокой диффузии ионы не могут образовывать агрегатов в отдельных местах кристалла). Оптические центры располагаются в двумерных щелях проводимости, между которыми взаимодействие очень слабое. Наиболее интересные оптические свойства Na²⁺/M²⁺(R³⁺)-β"-алюминатов связаны с люминесцентными характеристиками [27, 37–42]. Например, спектр флюоресценции ионов Nd³⁺ в β"-Al₂O₃ аналогичен спектру известного лазерного кристалла иттрий-алюминиевого граната (IAG). Очень важно, что время люминесценции не уменьшается в сильнолегированных образцах. Кроме того, время жизни возбужденного состояния ⁴F_{3/2} иона Nd³⁺ в полностью замещенном β"-глиноземе (с концентрацией ионов неодима 10²¹ см⁻³) составляет 350 мкс, что на 45% больше времени жизни (240 мкс) этого состояния в Nd:YAG (с концентрацией 10²⁰ см⁻³).

6.2.2. Разные материалы. Японские исследователи Номура, Икеда и Ито опубликовали серию работ по исследованию ионного транспорта в соединениях типа M²⁺Zr₄(PO₄)₆, где M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Cd и Pb) [43–49]. Материалы получали с использованием как твердофазных методик синтеза, так и золь-гель метода [45, 46]. Синтезированные образцы с M = Mg, Co, Ni, Zn имеют кристаллическую структуру типа β-Fe₂(SO₄)₃ и испытывают фазовый переход при температурах 600–700°C. Фазы, содержащие M = Ca, Sr, Ba, Cd

и Pb, обладают каркасной структурой типа NASICON, и в них фазовые переходы не наблюдаются. Структура соединения $MnZr_4(PO_4)_6$ изменяется в зависимости от условий синтеза образца: при $T < 900^\circ C$ кристаллы имеют структуру типа $\beta-Fe_2(SO_4)_3$ и при $T > 900^\circ C$ — типа NASICON. Проводимость материалов при $500^\circ C$ $\sigma \sim 10^{-6} - 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. IV.6.2.1) и носит ионный характер, как видно из табл. 4.

Таблица 4. Транспортные характеристики $MZr_4(PO_4)_6$ [45]

M	$T, ^\circ C$	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\Delta T, ^\circ C$	$E_{\sigma T}, \text{ эВ}$	$t_{cl}(800^\circ C)$	$t_{cl}(900^\circ C)$
Ni	500	$1,3 \cdot 10^{-6}$	500-550	1,28	0,0015	
	800	$1,2 \cdot 10^{-3}$	800-850	1,0		
Mg	500	$1,6 \cdot 10^{-6}$	500-550	1,15	0,0019	
	800	$1,4 \cdot 10^{-3}$	800-850	1,0		
Zn	500	$2,3 \cdot 10^{-6}$	500-550	1,25	0,0015	
	800	$1,9 \cdot 10^{-3}$	800-850	0,85		
Co	500	$1,3 \cdot 10^{-6}$	500-550	1,40	0,0039	
	800	$1,7 \cdot 10^{-6}$	800-850	0,85		
Mn	500	$8,5 \cdot 10^{-7}$	500-550	1,5	0,0037	
	800	$8,3 \cdot 10^{-4}$	800-850	1,95		
Cd	800	$1,9 \cdot 10^{-5}$	800-850	1,91	0,011	
Ca	800	$1,4 \cdot 10^{-6}$	800-850	1,52		0,013
Zr	850	$1,2 \cdot 10^{-7}$	850-900	1,47		0,052
Pb	850	$1,9 \cdot 10^{-7}$	850-900	1,42		0,147
Ba	850	$2,8 \cdot 10^{-7}$	850-900	5,25		0,109

Наивысшие значения $\sigma = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $800^\circ C$ среди кристаллов со структурой $\beta-Fe_2(SO_4)_3$ отмечены для $ZnZr_4(PO_4)_6$, а $\sigma = 8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $800^\circ C$ у соединений со структурой NASICON — для $MnZr_4(PO_4)_6$ [45] (табл. 4).

Из общих соображений ясно, что трудно ожидать высокой подвижности высокозарядных ионов в кристалле, поскольку они сильно связаны за счет электростатического взаимодействия с кристаллической решеткой. Тем не менее Адачи с соавторами [50, 51] изучили проводимость $Al_2(WO_4)_3$ и доказали, что в данном соединении транспорт обусловлен катионами Al^{3+} . Это обусловлено особой кристаллической решеткой $Al_2(WO_4)_3$ (структурный тип $Sc_2(WO_4)_3$), в которой можно выделить каналы с расположенными в них катионами Al^{3+} . На рис. IV.6.2.3 показана температурная зависимость σ вольфрамата алюминия; из него следует, что при $800^\circ C$ $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Твердые растворы системы $Al_2(WO_4)_3 - Sc_2(WO_4)_3 - Lu(WO_4)_3$ со структурой типа

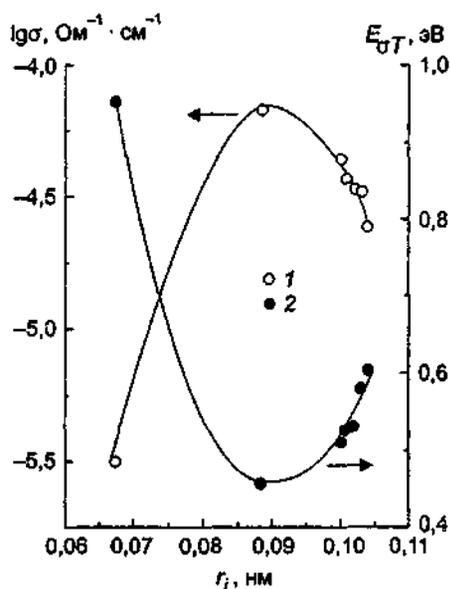


Рис IV.6.2.5. Зависимости проводимости (1) и энергии активации (2) от ионного радиуса катиона M в семействе $M_2(WO_4)_3(WO_4)$ при $T = 600^\circ C$ [55]

$\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ обладают улучшенными электрофизическими характеристиками, как это видно из рис. IV.6.2.3 [52]. Высокая ионная проводимость была найдена и в изоструктурных соединениях $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}$) [53–55].

На рис. IV.6.2.5 показаны зависимости ионной проводимости вольфраматов от ионного радиуса трехвалентного иона Ln^{3+} ; как видно, наивысшее значение $\sigma = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 600°C имеет $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. Поскольку для данного материала энергия активации минимальна, это означает, что для иона скандия выполняются оптимальные соотношения между его размером и размером каналов проводимости (см рис IV.6.2.3). В нестехиометрических фазах $(\text{Sc}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{WO}_4)_3$ максимум электропроводности достигается для состава с $x = 0,2$ [56]

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Торопов Н А // Докл АН СССР 1935 Т 1, № 2/3 С 147
- 2 Торопов Н А, Стукалова М М // Докл АН СССР 1939 Т 24, № 5 С 458
- 3 Торопов Н А, Стукалова М М // Докл АН СССР 1940 Т 27, № 9 С 974
- 4 Iyi H, Takehawa S, Kumura S // J Solid State Chem 1985 Vol 59, N 2 P 250
- 5 Yao Y-F Y, Kummer J T // J Inorg Nucl Chem 1967 Vol 29 P 2453
- 6 Kirchnerova J, Petric A, Pelton A D, Bale C W // Mat Res Bull 1991 Vol 26, N 9 P 909
- 7 Gang H, Hayasaka Y, Narushima T e a // J Ceram Soc Japan 1997 Vol 105, N 2 P 1067
- 8 He G, Narushima T, Goto T e a // J Ceram Soc Japan 1998 Vol 106, N 11 P 1048
- 9 Dunn B, Farrington G C // Mat Res Bull 1980 Vol 15, N 12 P 1773
- 10 Farrington G C, Dunn B // Solid State Ionics 1982 Vol 7, N 4 P 267
- 11 Sattar S, Ghosal B, Underwood M L e a // J Solid State Chem. 1986 Vol 65, N 2 P 231
- 12 Tegenfeld J, Underwood M, Farrington G C // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 668
- 13 Dunn B, Ostrom R M, SeEVERS R, Farrington G C // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 203
- 14 SeEVERS R, De Nuzzio J, Farrington G C, Dunn B // J Solid State Chem 1983 Vol 50, N 2 P 146
- 15 Winter J T, Frey D J // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 1 P 1
- 16 Ni J, Tsai Y T, Whitmore D H // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 199
- 17 Wen Z-Y, Lin Z-X, Tian S-B // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 91
- 18 Aldén M, Thomas J O, Farrington G C // Solid State Ionics 1981 Vol 5 P 205
- 19 Thomas J O, Aldén M, Farrington G C // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 301
- 20 Boilot J P, Colomban Ph, Lee M R e a // Ibid P 315
- 21 Aldén M, Thomas J O, Farrington G C // Acta Cryst 1984 Vol C40, N 12 P 1763
- 22 Thomas J O, Aldén M, McIntyre G J, Farrington G C // Acta Cryst. 1984 Vol B40, N 3 P 208
- 23 Carillo-Cabrera W, Thomas J O, Farrington G C // Solid State Ionics 1985 Vol 17, N 3 P 223
- 24 Hayes W, Kjaer K, Pratt F L, Schönfeld B // J Phys C 1985 Vol 18, N 20 P L567
- 25 Kjaer K, Hayes W, Schönfeld B // J Phys C 1987 Vol 20, N 35 P 6089
- 26 Farrington G C, Dunn B, Thomas J O // Appl Phys A 1983 Vol A32, N 3 P 159
- 27 Ghosal B, Mangle E A, Topp M R e a // Solid State Ionics 1983 Vol 9/10, pt I P 273
- 28 Dunn B, Farrington G C // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt I P 31
- 29 Dunn B, Yang D L, Vivien D // J Solid State Chem 1988 Vol 73, N 1 P 235
- 30 Kohler J, Balzer-Jollenbeck G, Urland W // J Solid State Chem 1996 Vol 122, N 2 P 315
- 31 Davies P K, Peiford A, O'Keeffe M // Solid State Ionics 1986 Vol 18/19, pt II P 624
- 32 Pechenik A, Whitmore D H, Ratner M A // J Solid State Chem 1985 Vol 58, N 1 P 103
- 33 Dunn B, Farrington G C, Thomas J O // Mat. Res Soc Bull 1989 Vol 14 P 22
- 34 Tietz F, Urland W // Solid State Ionics 1995 Vol 78, N 1/2 P 35
- 35 Köhler J, Urland W // J Solid State Chem 1996 Vol 127, N 2 P 161
- 36 Yamaguchi S, Iguchi Y, Imai A // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 87
- 37 Jansen M, Alfrey A J, Statsudd O M e a // Opt. Lett. 1984 Vol 9, N 4 P 119
- 38 Saltzberg M A, Davies P K, Farrington G C // Mat Res Bull 1986 Vol 21, N 12 P 1533
- 39 Brown A P, Simkan D J // J Chem Phys 1988 Vol 89, N 9 P 5377
- 40 Neto J M, Abritta T // Phys Stat Sol (a) 1988 Vol A108, N 2 P 795
- 41 Thomas J O, Momoda L A, Dunn B, Farrington G C // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 63
- 42 Wolf M, Wendsjo A, Thomas J O, Barric J D // Acta Cryst. 1993 Vol B49, N 4 P 610
- 43 Ikeda S, Takahashi M, Ishikawa J, Ito K // Solid State Ionics 1987 Vol 23, N 1/2 P 125
- 44 Ikeda S, Kanbayashi Y, Nomura K e a // Solid State Ionics 1990 Vol 40/41, pt I P 79

- 45 Nomura K, Ikeda S, Ito K, Einaga H // Bull Chem Soc Japan 1992 Vol 65, N 12 P 3221
- 46 Nomura K, Ikeda S, Ito K, Einaga H // J Electroanal Chem 1992 Vol 326, N 1/2 P 351
- 47 Nomura K, Ikeda S, Ito K, Einaga H // Solid State Ionics 1993 Vol 61, N 2 P 293
- 48 Nomura K, Ikeda S, Ito K, Einaga H // Chem Lett 1993 N 5 P 893
- 49 Ikeda S, Nomura K, Ito K, Einaga H // Solid State Ionics 1994 Vol 70/71, pt 1 P 153
- 50 Kobayashi Y, Egawa T, Tamura S e a // Chem Mater 1997 Vol 9, N 7 P 1649
- 51 Imanaka N, Tamura S, Hiraiwa M e a // Chem Mater 1998 Vol 10, N 9 P 2542
- 52 Tamura S, Egawa T, Okazaki Y e a // Chem Mater 1998 Vol 10, N 7 P 1958
- 53 Imanaka N, Kobayashi Y, Adachi G // Chem Lett 1995 N 6 P 433
- 54 Imanaka N, Adachi G // J Alloys Compounds 1997 Vol 250 P 492
- 55 Imanaka N, Kobayashi Y, Fujiwara K e a // Chem Mater 1998 Vol 10, N 7 P 2006
- 56 Kobayashi Y, Egawa T, Okazaki Y e a // Solid State Ionics 1998 Vol 111, N 1/2 P 59

Дополнительная литература

- 1 Secco R A, Secco E A, Chen Q Pressure-temperature studies on conductivity of TlX (X = Cl, Br, I) compounds I Phase diagram, II Ionic conductivity // Solid State Ionics 1998 Vol 110 P 283
- 2 Secco R A, Secco E A, Chen Q Defects and ionic conductivity in TlCl, TlBr and TlI at high pressure and temperature // J Solid State Chem 1998 Vol 141 P 462
- 3 Secco E A, Secco R A Cation conductivity in mixed thallium halides // Solid State Ionics 1999 Vol 118, N 1/2 P 37
- 4 Elfakar A, Souron J-P, Wallez G e a Tl_2SO_4 — Li_2SO_4 phase diagram and properties of $TlLiSO_4$ // Solid State Ionics 1998 Vol 110, N 1/2 P 145
- 5 Леонидов И А, Донцов Г И, Князев А С и др Диффузия ионов бария в твердом растворе $Ba_{3-3x}La_{2x}x(VO_4)_2$ // Электрохимия 1999 Т 35, № 1 С 33
- 6 Kohler J, Imanaka N, Adachi G -Y Multivalent cationic conduction in crystalline solids // Chem Mater 1998 Vol 10, N 12 P 3790
- 7 Imanaka N, Kobayashi Y, Tamura S, Adachi G Trivalent Al^{3+} ion conduction in $Al_2(WO_4)_3$ solids // Electrochem Solid State Lett 1998 Vol 1, N 6 P 271
- 8 Kobayashi Y, Tamura S, Imanaka N, Adachi G Quantitative demonstration of Al^{3+} ion conduction in $Al_2(WO_4)_3$ solids // Solid State Ionics 1998 Vol 113–115 P 545
- 9 Dabkowski A, Dabkowska H A, Greedan J E e a Crystal growth of aluminum tungstate $Al_2(WO_4)_3$ by the Czochralski method from nonstoichiometric melt // J Cryst Growth 1999 Vol 197 P 879
- 10 Imanaka N, Hiraiwa M, Tamura S e a Single-crystal growth of aluminum tungstate-scandium tungstate solid solution samples by the modified Czochralski method // J Cryst Growth 1999 Vol 200 P 169
- 11 Kobayashi Y, Egawa T, Tamura S e a Trivalent ion conduction of the $Sc_2(WO_4)_3$ — $Lu_2(WO_4)_3$ system // Solid State Ionics 1999 Vol 118 P 325

Заключение

Ионика твердого тела — очень быстро развивающееся направление современного материаловедения. Изложенный в т. I материал показывает перспективность использования физико-химических принципов как основы систематического подхода к созданию СИП. Наряду с классическими, традиционными методами синтеза продемонстрированы большие возможности новых методов синтеза, таких, как взрывное сжатие, ионное и молекулярное наслаивание, разнообразные методики CVD-технологии. Проведен анализ работ по исследованию разнообразных катионных проводников. Широкий спектр ядерно-физических и физико-химических методов изучения дает возможность детально рассмотреть ионные и электродные процессы в СИП, процессы образования и подвижности ионных дефектов.

Несмотря на большой прогресс, достигнутый в ионике твердого тела в последние годы, несомненно, что в ближайшем будущем мы станем свидетелями появления новых методов синтеза, прежде всего в области “мягкой химии”, получения новых материалов в различном агрегатном состоянии с уникальными электрофизическими характеристиками, а также привлечения новых экспериментальных и теоретических методов, которые позволят получить информацию о природе суперионной проводимости на атомном уровне.

В т. II будет проведено рассмотрение СИП с протонной и анионной проводимостью. Отдельный раздел будет посвящен композитным электролитам, в которых высокая ионная проводимость достигается за счет введения в матрицу ТЭЛ мелкодисперсной фазы диэлектрика. Структурные модели ионной проводимости, особенности фазовых переходов в суперионную фазу, микроскопические аспекты ионного транспорта будут обсуждены в главе, связанной с теорией ТЭЛ. Важность многих аспектов влияния электронной подсистемы на транспортные свойства подчеркивается выделением этих вопросов в отдельную главу. Наконец, гальванические элементы, ионисторы, сенсоры для анализа газовых и жидких сред, преобразователи информации, интеграторы, таймеры, кулонометры, кислородные насосы, электролизеры, фото- и электрохромные устройства и ряд других электрохимических приборов и устройств найдут также достойное отражение на страницах следующего тома.

Оглавление

От авторов	3
Глава I. Введение	4
§ 1 Теория дефектов в ионных кристаллах	4
§ 2 Основные представления физики и химии суперионных материалов	5
2.1 Структурные особенности	—
2.2 Фазовые переходы	13
2.3 Процессы переноса заряда в суперионных проводниках	14
Литература	17
Глава II. Получение материалов	19
§ 1 Физико-химические принципы как основа систематического подхода к созданию суперионных материалов	—
Литература	21
§ 2 Препаративные методы в ионике твердого тела	—
2.1 Твердофазный синтез твердых электролитов	22
2.2 Синтезы под высоким давлением	24
2.3 Золь-гель технология	26
2.4 Синтез дисперсных твердых электролитов	29
Литература	30
§ 3 Выращивание монокристаллов суперионных проводников	32
3.1 Выращивание кристаллов в твердой фазе	33
3.2 Выращивание кристаллов из растворов	—
3.3 Раствор-расплавные методики	35
3.4 Электролитическое осаждение	37
3.5 Гидротермальный синтез	—
3.6 Выращивание из расплавов	38
3.7 Выращивание кристаллов из паровой фазы	43
Литература	44
§ 4 Получение суперионных проводников в виде пленок	45
4.1 Физические методы	—
4.2 Химические методы	50
4.3 Толстопленочная технология	57
Литература	58
§ 5 Синтез стекол	60
5.1 Стеклообразующие системы	—
5.2 Синтез стеклообразных твердых электролитов методом быстрой закалки	63
Литература	64
Глава III. Экспериментальные методы изучения твердых электролитов	66
Литература	—
Ионный перенос в твердых электролитах	
§ 1 Феноменологическое описание явлений переноса	—
1.1 Общий вид уравнений переноса	67
1.2 Проводимость и диффузия	68
1.3 Числа переноса и ЭДС	69
1.4 ТермоЭДС	71
Литература	72
§ 2 Проводимость гетерогенных систем	73
2.1 Влияние границ зерен и пористости	—
2.2 Структура гетерогенных материалов	74
2.3 Теоретические подходы к описанию электропроводности	75
2.4 Модели “эффективной среды”	76
2.5 Модели теории протекания	8
Литература	82
§ 3 Методы измерения ионной проводимости	—
3.1 Двухэлектродный метод	—

3.2. Трехэлектродный метод.....	86
3.3. Четырехэлектродный (зондовый) метод.....	87
3.4. Многоэлектродный метод.....	89
3.5. Измерения с помощью теплового шума.....	—
3.6. Бесконтактные методы измерения проводимости.....	90
Литература.....	92
§ 4. Диффузия в ионных кристаллах.....	—
Литература.....	99
§ 5. Высокое гидростатическое давление: активационные объемы образования и подвижности дефектов.....	—
Литература.....	106
§ 6. Термостимулированная деполаризация.....	107
Литература.....	117
§ 7. Термоэлектрические измерения.....	118
Литература.....	120
§ 8. Эффект Холла.....	—
Литература.....	121
§ 9. Числа переноса.....	122
Литература.....	124
§ 10. Импедансная спектроскопия.....	—
10.1. Основные концепции метода импедансной спектроскопии.....	126
10.2. Эквивалентные электрические схемы.....	128
10.3. Экспериментальное оснащение метода импедансной спектроскопии.....	135
Литература.....	139
§ 11. Влияние различных факторов на проводимость моно- и поликристаллических материалов.....	140
11.1. Выбор электродных материалов.....	—
11.2. Влияние давления прессования образцов.....	143
Литература.....	144
§ 12. Экспериментальные установки для изучения транспортных характеристик твердых электролитов.....	—
12.1. Установка для исследования монокристаллов в области температур 100–450 К.....	—
12.2. Установка для одновременного исследования 6 образцов в температурном диапазоне 300–800 К.....	147
Литература.....	—
Токи электронной проводимости	
§ 13. Вольт-амперные характеристики электрохимических ячеек.....	148
13.1. Поляризационный метод Хейбба—Вагнера.....	—
13.2. Кинетический режим протекания электронных токов.....	152
Литература.....	154
Спектроскопические методы исследования	
§ 14. Взаимодействие с электромагнитным излучением.....	155
14.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия).....	—
14.2. Спектроскопия инфракрасного поглощения и отражения.....	157
14.3. Комплексная проводимость в микроволновом и субмиллиметровом диапазонах.....	158
14.4. Специфика суперионных проводников.....	160
Литература.....	161
§ 15. Рассеяние рентгеновского и нейтронного излучений.....	162
15.1. Рассеяние излучения атомами и кристаллами.....	—
15.2. Нейтронная спектроскопия.....	165
15.3. EXAFS-спектроскопия.....	168
Литература.....	171
§ 16. Ядерный магнитный резонанс в суперионных проводниках.....	172
Литература.....	177
§ 17. Гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия.....	179
Литература.....	182
Компьютерное моделирование	
§ 18. Метод молекулярной динамики.....	—
18.1. Общие положения метода молекулярной динамики.....	183

18 2	Потенциалы взаимодействия	184
18 3	Методы численного интегрирования уравнений движения	187
18 4	Характеристики моделируемой системы на примере ВаF ₂	188
	Литература	196
§ 19	Метод Монте-Карло	—
19 1	Общие положения метода	—
19 2	Особенности применения метода для описания суперионных проводников	197
	Литература	199
§ 20	Метод молекулярной статистики	—
	Литература	202
Глава IV. Катнонные проводники		203
§ 1	Серебропроводящие твердые электролиты	—
1 1	Иодид серебра	—
	Литература	217
	Твердые электролиты на основе AgI	
1 2	Суперионные проводники в квазибинарных системах с общим катионом	220
	Литература	243
1 3	Суперионные проводники в квазибинарных системах с общим анионом	245
	Литература	255
1 4	Системы AgI—MI (M = Rb, K, NH ₄)	256
	Литература	275
1 5	Суперионные проводники в системах с замещением катиона и аниона	277
	Литература	278
1 6	Другие серебропроводящие ионные проводники	—
	Литература	279
1 7	Стеклообразные суперионные проводники	280
	Литература	294
§ 2	Медьпроводящие твердые электролиты	299
2 1	Иодид меди и псевдобинарные материалы на его основе	—
2 2	Хлорид меди и псевдобинарные материалы на его основе	308
2 3	Бромид меди и псевдобинарные материалы на его основе	310
2 4	Тройные системы на основе галлоидов меди	311
2 5	Твердые электролиты на основе галлоидов меди с замещением органическими ионами	313
2 6	Тройные соединения меди	315
2 7	Другие соединения с проводимостью по ионам меди	316
2 8	Стеклообразные медьпроводящие твердые электролиты	317
	Литература	320
§ 3	Литийпроводящие твердые электролиты	323
	Литература	—
3 1	Li ₄ SiO ₄ и материалы на его основе	324
	Литература	332
3 2	Li ₃ XO ₄ (X = P, As, V, Cr) и материалы на их основе	—
	Литература	335
3 3	Твердые электролиты на основе Li ₄ GeO ₄	336
	Литература	345
3 4	Li ₆ Ge ₂ O ₇ и материалы на его основе	346
	Литература	348
3 5	Li ₃ N и материалы на его основе	—
	Литература	355
3 6	Сложные литиевые фосфаты с трехмерным смешанным каркасом	357
	Литература	388
3 7	Li ₂ SO ₄ и материалы на его основе LiNaSO ₄ , LiAgSO ₄ , LiKSO ₄ и Li ₄ Zn(SO ₄) ₃	391
	Литература	397
3 8	Материалы типа "LiLnT(O ₃)" с перовскитоподобной структурой	398
	Литература	409
3 9	Li-β-глинозем и материалы на его основе	410
	Литература	413
3 10	Иодид лития и твердые электролиты на его основе	—

Литература	414
3 11 Квазибинарные системы $L_iX-M_nX_n$ ($X = Cl, Br, M$ — двух- и трехвалентные металлы)	—
Литература	421
3 12 Твердые электролиты в оксидных квазибинарных системах $L_{12}O-M_nO_y$ ($M = Al, Ga, Fe, Zn, Zr, Ti, Sn, Nb, Ta, In, Tl, P, V, C, La$)	—
Литература	427
3 13 Твердые электролиты в квазитройных системах $L_{12}O-M_nO_y-A_2B$	428
Литература	432
3 14 Другие литийпроводящие материалы	433
Литература	434
3 15 Стеклообразные материалы	—
Литература	445
§ 4 Натрийпроводящие твердые электролиты	448
4 1 Семейство β -глинозема	—
Литература	488
4 2 Твердые электролиты NASICON — $Na_{1+x}Zr_2Si_4P_{3-x}O_{12}$	495
Литература	512
4 3 Твердые растворы на основе $NaZr_2(PO_4)_3$ со структурой NASICON	514
Литература	552
4 4 Твердые электролиты $Na_3M_2(PO_4)_3$, $M = Sc, Fe, Cr$	523
Литература	539
4 5 Другие материалы со структурой типа NASICON	540
Литература	541
4 6 Na_3PO_4 и твердые электролиты на его основе	542
Литература	545
4 7 Суперионные проводники семейства $Na_{4-x-y+z}M^{n+}P_2O_{9-y+z}F_{1-x}$ ($M = Ti, Fe, Al, Cr, Ga, Ca$)	546
Литература	554
4 8 Na_2SO_4 и твердые электролиты на его основе	—
Литература	560
4 9 Твердые электролиты семейства $Na_3MT_4O_{12}$ ($M = Fe, In, Sc, Y, Lu$ — $Sm, T = Si, Ge$)	—
Литература	567
4 10 Натрийпроводящие материалы в оксидных системах	568
Литература	574
4 11 Другие натрийпроводящие кристаллические материалы	576
Литература	—
4 12 Натрийпроводящие стекла	—
Литература	580
§ 5 Калийпроводящие твердые электролиты	581
5 1 Материалы со структурой типа β -глинозема	—
Литература	585
5 2 Материалы типа голландита	586
Литература	588
5 3 Твердые электролиты типа KMO_2 ($M = Al, Ga, Fe$)	589
Литература	591
5 4 Разные кристаллические материалы и стекла с проводимостью по ионам калия	—
Литература	594
§ 6 Твердые электролиты с переносом заряда одновалентными (Rb^+, Tl^+, Cs^+) и поливалентными катионами	595
6 1 Материалы с проводимостью по Rb^+, Tl^+ и Cs^+	—
Литература	603
6 2 Материалы с проводимостью по мультивалентным катионам	—
Литература	610
Заключение	612