

# Явления ионного переноса в твердых растворах суперионных проводников $\text{Cu}_2\text{Se}$ и $\text{Ag}_2\text{Se}$

© М.Х. Балапанов, Р.А. Якшибаев, У.Х. Мухамедьянов

Башкирский государственный университет,  
450074 Уфа, Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 8 сентября 2002 г.)

Приводятся результаты измерений ионной проводимости катионов в твердых растворах суперионных проводников  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в области составов от  $\text{Cu}_2\text{Se}$  до  $\text{Cu}_{0.7}\text{Ag}_{1.3}\text{Se}$ . Показано, что энергия активации ионной проводимости слабо зависит от химического состава (изменяется в пределах от 0.14 до 0.17 eV) и имеет слабо выраженный максимум для состава  $\text{Ag}_{0.44}\text{Cu}_{1.56}\text{Se}$ . Для твердого раствора  $\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}$  по измеренным значениям ионного коэффициента Зеебека определена теплота переноса катионов, равная  $0.144 \pm 0.014$  eV.

Суперионные проводники  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  образуют друг с другом квазибинарные сплавы, обладающие высокой смешанной катионной проводимостью [1–3]. Выше 473 К существуют широкие области твердой растворимости на основе фазы ГЦК  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  в пределах от  $\text{Cu}_2\text{Se}$  до  $\text{Cu}_{0.7}\text{Ag}_{1.3}\text{Se}$  и на основе фазы ОЦК  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  — от состава  $\text{Ag}_2\text{Se}$  до  $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$  [4]. В работах [5–8] были опубликованы результаты исследований ионного транспорта в твердых растворах на основе ОЦК  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ . В настоящей работе приводятся результаты исследования ионной проводимости в твердых растворах на основе  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ .

В высокотемпературных суперионных фазах поликристаллических халькогенидов меди с крупными зёрнами, как показано в работе Горбунова [9], диффузия по границам зёрен не является существенной, поэтому полученные результаты по ионной проводимости в твердых растворах на основе  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  мы связываем с диффузией по объёму зёрен. Поскольку изучаемые твердые растворы сохраняют структурный тип  $Fm\bar{3}m$  исходной кристаллической решетки  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , можно полагать, что подвижные катионы меди и серебра передвигаются по междоузлиям, как и в  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ . Кристаллическая решетка  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  сильно разупорядочена: согласно данным Сакумы [10], в элементарной ячейке  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  четыре аниона селена с координатами  $(0\ 0\ 0; 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$  образуют жесткий каркас решетки, а восемь катионов  $\text{Cu}^+$  распределены по шестнадцати междоузельным позициям. Семь ионов меди находятся статистически в  $32(f)_I$  (тетраэдрических) позициях с координатами  $x\ x\ x$ ,  $x\bar{x}\bar{x}$ ,  $\bar{x}x\bar{x}$ ,  $\bar{x}\bar{x}x$ ,  $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ ,  $\bar{x}xx$ ,  $x\bar{x}x$ , где  $x = 0.297$ , и один ион  $\text{Cu}^+$  статистически распределен по  $32(f)_{II}$  (октаэдрическим) позициям с координатами  $x\ x\ x$ ,  $x\bar{x}\bar{x}$ ,  $\bar{x}x\bar{x}$ ,  $\bar{x}\bar{x}x$ ,  $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ ,  $\bar{x}xx$ ,  $x\bar{x}x$ , где  $x = 0.471$ . Пути легкой диффузии ионов  $\text{Cu}^+$  проходят через соседние  $32(f)_I$  и  $32(f)_{II}$  позиции.

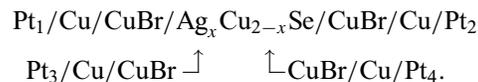
Термоэлектрические свойства халькогенидов меди и их сплавов представляют значительный интерес в связи с возможностью использования этих материалов в термоэлектрических преобразователях энергии. При исследованиях термоэлектрических свойств смешанных

суперионных проводников особые проблемы как при измерениях, так и при интерпретации вызывает теплота переноса ионов. В данной работе приводятся результаты измерений теплоты переноса катионной  $Q_i$  в суперионном проводнике  $\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}$  с применением метода Хондерса [11].

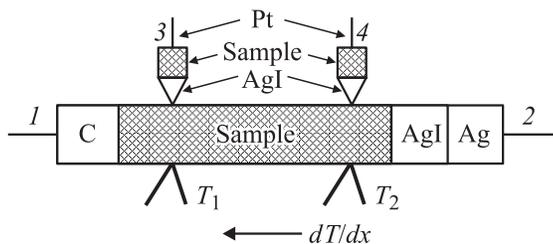
## 1. Техника эксперимента

Для исследований использовались поликристаллические хорошо отожженные образцы с размером зерна 50–100  $\mu\text{m}$ , приготовленные методом твердофазного импульсного синтеза из бинарных селенидов меди и серебра. Гомогенизация полученных сплавов проводилась при 723 К в течение недели после растирания и прессования в таблетки. Образцы имели форму параллелепипеда с приблизительными размерами  $2 \times 5 \times 20$  mm для измерений ионной проводимости и  $2 \times 5 \times 30$  mm для измерений термоэдс. Однородность химического состава по длине образцов была проверена методом микрозондового рентгеноспектрального анализа поверхности, разброс результатов находился в пределах погрешности измерений ( $\sim 1\%$ ).

Измерения ионной проводимости твердых растворов  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  проводились методом подавления электронной составляющей тока [12] с применением двух типов ионных токовых фильтров ( $\text{AgI}/\text{Ag}$  или  $\text{CuBr}/\text{Cu}$ ) в ячейке типа I:



Стационарная ионная разность потенциалов при протекании через образец постоянного тока небольшой плотности (через контакты  $\text{Pt}_1$  и  $\text{Pt}_2$ ) измерялись зондами такого же состава (между контактами  $\text{Pt}_3$  и  $\text{Pt}_4$ ). Правомерность использования метода Екоты [12], разработанного для смешанных электронно-ионных проводников типа  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , для твердых растворов типа  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  с подвижными одновременно катионами меди и серебра обоснована в работе Миятани [1].



**Рис. 1.** Схема электрохимической ячейки для измерений коэффициента  $\alpha_i^H$  ионной термоэдс.

При малых плотностях  $j$  ионного тока (при измерениях  $j$  не превышала  $10 \text{ mA/cm}^2$ ), когда приложенная разность потенциалов намного меньше потенциала разложения фазы, через межфазовую границу образец/AgI проходят только катионы  $\text{Ag}^+$ . Катионы  $\text{Cu}^+$  и электроны (дырки) блокируются на границах, что приводит к возникновению градиента их концентрации по длине образца и, следовательно, диффузионного потока. Процесс поляризации проходит в два этапа. На первом этапе происходит постепенная компенсация тока электронных носителей их встречным диффузионным потоком (скорость этого процесса определяется коэффициентом сопряженной химической диффузии катионов и электронов). Второй (более длительный) этап, протекающий при неизменном градиенте электронов вдоль образца (и связанном с ним градиенте общей катионной концентрации), обусловлен постепенным исчезновением тока ионов  $\text{Cu}^+$  (скорость процесса зависит от коэффициента самодиффузии катионов). В равновесном состоянии поток катионов  $\text{Cu}^+$  под действием электрического поля уравнивается встречным диффузионным потоком, и через образец протекает результирующий ток только ионов  $\text{Ag}^+$ . Изменения химического состава образца не происходит.

При используемой плотности тока различием химического состава в разных сечениях образца в результате концентрационной поляризации и ее возможным влиянием на значение ионной проводимости можно пренебречь. Специальными исследованиями показано, что изменение химического состава зондов AgI при контакте с различными сплавами  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  не превышает 10%, если  $x \geq 0.1$ , и резко уменьшается с ростом  $x$ , поэтому влияние этого фактора на результаты измерений незначительно. Наиболее существенный вклад в погрешность измерений вносила неточность ионных зондов (около 3%).

Теплота переноса ионов  $Q$  определялась непосредственно из значений коэффициента ионной термоэдс (ионного коэффициента Зеебека) по методу [11]. Метод основан на замене ионных зондов типа Ag/AgI в обычной ячейке для измерения ионной термоэдс (см. подробнее, например, в работах [5,10,13]) зондами типа исследуемый состав/AgI. Измеренный таким образом

коэффициент ионной термоэдс описывается формулой

$$\alpha_i^H = -\frac{Q_i}{eT} - \alpha_{\text{Pt}}, \quad (1)$$

где  $\alpha_{\text{Pt}}$  — вклад платиновых контактов в термоэдс, которым в большинстве случаев можно пренебречь.

Ионная термоэдс  $U_i^H$  измерялась между двумя составными ионными зондами типа  $\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}/\text{AgI}$  (контакты 3 и 4 на рис. 1) в отсутствие тока через образец. Коэффициент термоэдс определялся как  $\alpha_i^H = U_i^H/\Delta T$ , где  $\Delta T = T_2 - T_1$  — разность температур в изотермических сечениях образца в месте расположения ионных зондов. Значения термоэдс измерялись после достижения равновесного состояния образца.

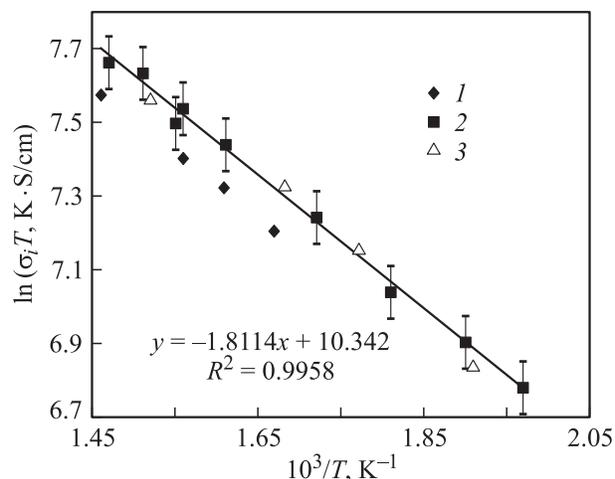
Измерения  $\alpha_i^H$  и  $\sigma_i$  проводились в области температур, где сплавы  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  представляют собой твердые растворы на основе ГЦК-фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Измерительная ячейка находилась в атмосфере осушенного и очищенного аргона. Контроль за постоянством химического состава и за достижением равновесного состояния образцов во время измерений производился по ЭДС  $E$  электрохимической ячейки типа II:



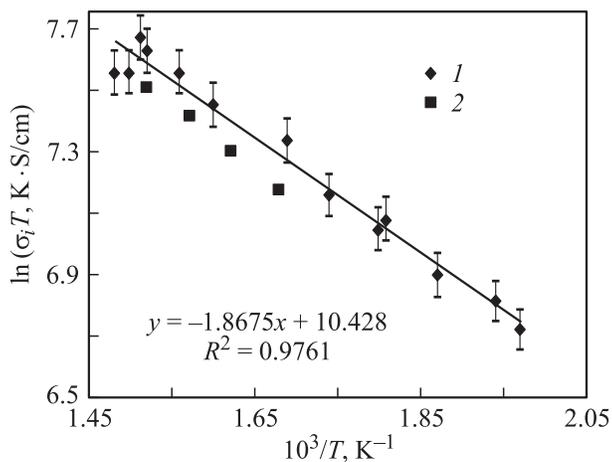
Погрешность измерений  $Q_i$  и  $\sigma_i$  не превышала 5%.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

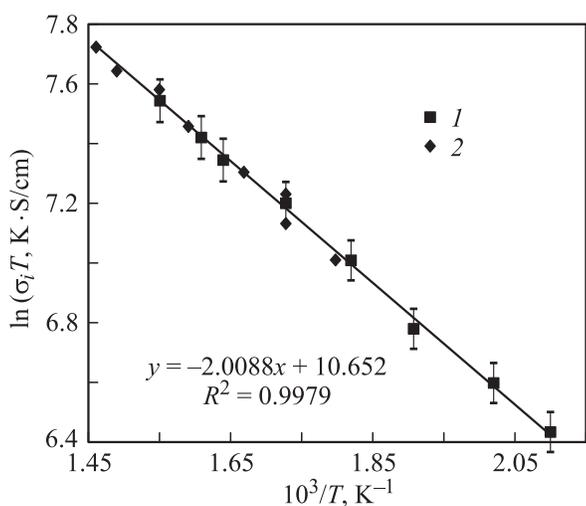
На рис. 2–4 представлены температурные зависимости ионной проводимости твердых растворов  $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}$  и  $\text{Ag}_{0.44}\text{Cu}_{1.56}\text{Se}$ , полученные тремя способами: блокированием электронного тока с примене-



**Рис. 2.** Температурная зависимость ионной проводимости твердого раствора  $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{Se}$ , измеренная с применением различных потенциальных зондов и токовых электродов. 1 — ионные зонды и электроды состава  $\text{CuBr}/\text{Cu}$ , 2 — ионные зонды и электроды типа AgI/Ag, 3 — электронные платиновые зонды и электроды.



**Рис. 3.** Температурная зависимость ионной проводимости твердого раствора  $\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}$ , измеренная с применением различных потенциальных зондов и токовых электродов. 1 — ионные зонды и электроды состава  $\text{AgI/Ag}$ , 2 — электронные платиновые зонды и электроды.



**Рис. 4.** Температурная зависимость ионной проводимости твердого раствора  $\text{Ag}_{0.44}\text{Cu}_{1.56}\text{Se}$ , измеренная с применением различных потенциальных зондов и токовых электродов. 1 — ионные зонды и электроды состав  $\text{AgI/Ag}$ , 2 — электронные платиновые зонды и электроды.

нием ионных фильтров  $\text{AgI/Ag}$  и  $\text{CuBr/Cu}$  и блокированием ионного тока электронными фильтрами (платиновые токовые электроды и зонды). Как видно из этих рисунков, результаты, полученные разными методами, для каждого состава совпадают в пределах погрешностей измерений. Применение электронных фильтров, когда блокируется ток катионов, позволяет определить по параметрам кривой концентрационной поляризации общую проводимость образца (по разности потенциалов между Pt-зондами в момент включения тока), электронную проводимость образца (по установившейся стационарной разности потенциалов между Pt-зондами,

которая соответствует отсутствию катионного тока) и общую катионную проводимость (по их разности).

По нашему мнению, совпадение результатов, полученных с применением электронных и ионных фильтров, подтверждает Миятани [1], что использование ионных фильтров в системах типа  $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{Se}$  с подвижными катионами двух сортов не позволяет определить парциальную ионную проводимость. Независимо от того, по какому иону ( $\text{Cu}^+$  или  $\text{Ag}^+$ ) проводит фильтр, метод Екоты дает величину общей катионной проводимости.

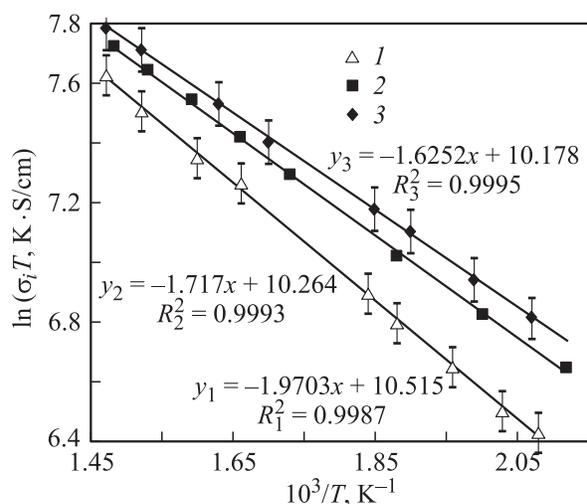
Данные, представленные на рис. 5 для трех составов ( $\text{Ag}_{0.6}\text{Cu}_{1.4}\text{Se}$ ,  $\text{AgCuSe}$ ,  $\text{Ag}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Se}$ ), были получены измерениями с помощью зондов и электродов состава  $\text{AgI/Ag}$ .

Температурные зависимости на рис. 2–5 имеют аррениусовский характер и описываются формулой

$$\sigma_i T = \sigma_{i0} \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

где  $\sigma_{i0}$  — константа,  $E_a$  — энергия активации. Построенные в координатах  $\ln(\sigma_i T) = f(1/T)$  зависимости имеют вид прямых. На рисунках приведены соответствующие уравнения прямых и погрешности аппроксимации  $R^2$ , полученные с учетом всех экспериментальных точек для каждого состава твердого раствора. Энергия активации ионной проводимости и предэкспоненциальные множители  $\sigma_{i0}$ , определенные из этих уравнений согласно формуле (2), представлены в табл. 1.

Анализируя рис. 2–5 и табл. 1, можно заключить, что при замещении меди серебром в высокотемпературной фазе селенида меди происходит небольшой рост общей катионной проводимости. Энергия активации ионной проводимости вначале слабо растет от 0.14 до 0.17 eV (в области составов  $0.1 \leq x \leq 1.0$ ), затем



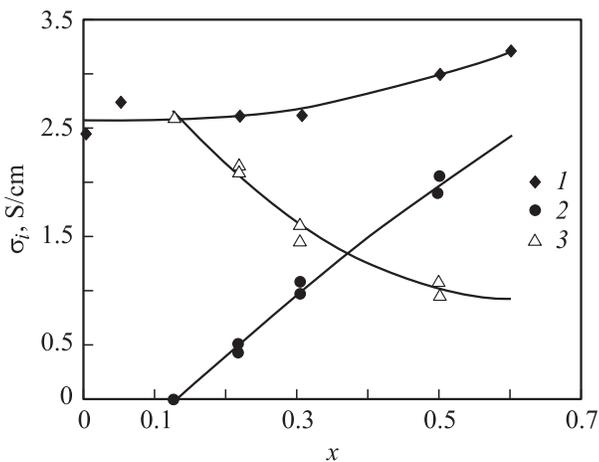
**Рис. 5.** Температурные зависимости ионной проводимости твердых растворов  $\text{Ag}_{0.6}\text{Cu}_{1.4}\text{Se}$  (1),  $\text{AgCuSe}$  (2),  $\text{Ag}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Se}$  (3), измеренные с применением потенциальных зондов и токовых электродов состава  $\text{AgI/Ag}$ .

убывает и возвращается к прежнему значению для состава  $\text{Ag}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Se}$ . Предэкспоненциальный множитель  $\sigma_{i0}$  имеет максимальное значение  $42.3 \cdot 10^3 \text{ K} \cdot \text{S/cm}$  для состава  $\text{Ag}_{0.44}\text{Cu}_{1.56}\text{Se}$ , который обладает и максимальной энергией активации  $E_a = 0.173 \text{ eV}$ .

Известно, что в бинарном соединении  $\text{Ag}_2\text{Se}$  энергия активации ионной проводимости равна  $0.10 \text{ eV}$ . Логично предположить, что в твердом растворе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}$  перенос ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ag}^+$  происходит с разной энергией активации, поэтому с изменением соотношения их содержания в твердом растворе меняется и „эффективная“ (усредненная по обоим сортам катионов) энергия активации, определяемая по общей катионной проводимости  $\sigma_i = \sigma_{\text{Cu}^+} + \sigma_{\text{Ag}^+}$ . В работе [8] комбинированным электрогравиметрическим методом были определены отношения парциальных проводимостей  $\sigma_{\text{Cu}^+}/\sigma_{\text{Ag}^+}$  твердых растворов  $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{Se}$  и построены зависимости  $\sigma_{\text{Cu}^+}(x)$  и  $\sigma_{\text{Ag}^+}(x)$ , представленные на рис. 6. Как видно из рис. 6, с ростом содержания серебра начиная с состава  $\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}$  проводимость по ионам меди падает, и примерно при составе  $\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{1.3}\text{Se}$  проводимости  $\sigma_{\text{Cu}^+}$  и  $\sigma_{\text{Ag}^+}$  выравниваются по величине. При преобладающем содержании меди в твердом растворе это может произойти, если энергия активации миграции для ионов серебра меньше, чем для ионов меди. Тогда при дальнейшем росте содержания серебра должно происходить уменьшение „эффективной“ энергии активации, а также увеличение общей катионной проводимости, что и наблюдается в эксперименте (табл. 1 и рис. 2–6).

Полученные результаты по ионной термоэдс представлены в табл. 2.

Усредненная по всему температурному интервалу измерений теплота переноса катионов в образце  $\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}$   $Q_i = 0.144 \pm 0.014 \text{ eV}$  близка к значению энергии активации ионной проводимости  $E_a = 0.161 \pm 0.011 \text{ eV}$ . Близость значений теплоты пере-



**Рис. 6.** Зависимости общей (1) и парциальных (2 — Ag, 3 — Cu) ионных проводимостей твердых растворов  $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{Se}$  от содержания серебра  $x$  при температуре  $623 \text{ K}$ , полученные в работе [8].

**Таблица 1.** Значения энергии активации и предэкспоненциальные множители ионной проводимости твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}$

Состав	$E_a, \text{ eV}$	$\sigma_{i0}, 10^3 \text{ K} \cdot \text{S/cm}$
$\text{Cu}_2\text{Se}$	0.14	—
$\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{Se}$	0.156	31.0
$\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}$	0.161	33.8
$\text{Ag}_{0.44}\text{Cu}_{1.56}\text{Se}$	0.173	42.3
$\text{Ag}_{0.6}\text{Cu}_{1.4}\text{Se}$	0.170	36.9
$\text{AgCuSe}$	0.148	28.7
$\text{Ag}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Se}$	0.140	26.3

**Таблица 2.** Коэффициенты ионной термоэдс  $\alpha_i^H$ , теплота переноса  $Q_i$  катионов и ЭДС  $E$  электрохимической ячейки I сплава  $\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}$  при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha_i^H, \text{ mV/K}$	$Q_i, \text{ eV}$	$E, \text{ mV}$
205	0.307	0.147	165.5
235	0.307	0.157	180.2
245	0.270	0.140	180.3
270	0.243	0.133	203.8
310	0.236	0.138	213.2
345	0.232	0.144	228.6

носа ионов и энергии активации ионной проводимости наблюдалась также для  $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Te}$  [14]. Связь между теплотой переноса ионов и энергией активации ионной проводимости в суперионных проводниках не является простой; ясности в этом вопросе пока нет, хотя он исследуется давно [13,15,16]. Исходя из результатов теоретического рассмотрения данной проблемы в работах [17,18] для суперионных проводников канального типа, к которым относится высокотемпературная фаза селенида меди [10,19,20], можно считать близость величин  $Q_i$  и  $E_a$  в  $\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}$  следствием слабого взаимодействия подвижных ионов с колебаниями решетки и отсутствия корреляции между прыжками ионов. Взаимодействие подвижных ионов со свободными электронами может быть причиной расхождения величин  $Q_i$  и  $E_a$  [16]. Следовательно, можно утверждать, что заметное влияние электронных носителей на движение ионов в  $\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}$  отсутствует.

## Список литературы

- [1] S. Miyatani. J. Phys. Soc. Jap. **34**, 2, 423 (1973).
- [2] S. Miyatani, Yu. Miura, H. Ando. J. Phys. Soc. Jap. **46**, 6, 1825 (1979).
- [3] В.Н. Чеботин, В.Н. Конев, В.М. Березин. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **20**, 9, 1462 (1984).

- [4] Р.А. Якшибаев, В.Н. Конев, Н.Н. Мухамадеева, М.Х. Балапанов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **24**, 3, 501 (1988).
- [5] Р.А. Якшибаев, М.Х. Балапанов, В.Н. Конев. ФТТ **29**, 3, 937 (1987).
- [6] Р.А. Якшибаев, М.Х. Балапанов. ФТТ **29**, 9, 2819 (1987).
- [7] R.A. Yakshibaev, R.F. Almukhametov, M.Kh. Balapanov. Solid State Ion. **31**, 247 (1989).
- [8] R.A. Yakshibaev, N.N. Mukhamadeeva, M.Kh. Balapanov, G.R. Akmanova. Phys. Stat. Sol. (a) **112**, K97 (1989).
- [9] В.А. Горбунов. Автореф. канд. дис. Свердловск (1986). 20 с.
- [10] T. Sakuma. Bull. Electrochem. **11**, 1-2, 57 (1995).
- [11] A. Honders, J.M. Kinderen, A.H. van Heeren, J.H.W. de Wit, G.H.J. Broers. Solid State Ion. **14**, 205 (1984).
- [12] I. Iokota. J. Phys. Soc. Jap. **16**, 11, 2213 (1961).
- [13] C. Wagner. Progr. Solid State Chem. **7**, 1 (1972).
- [14] Р.А. Якшибаев, М.Х. Балапанов. ФТТ **27**, 11, 3484 (1985).
- [15] J.F. Smith, D.I. Peterson, M.F. Smith. Less. Com. Met. **106**, 1, 19 (1985).
- [16] C. Wada, A. Suzuki, H. Sato, R. Kikuchi. Phys. Chem. Sol. **46**, 10, 1195 (1985).
- [17] В.И. Цидильковский, В.А. Мезрин. ФТТ **28**, 7, 2155 (1986).
- [18] В.И. Цидильковский, В.А. Мезрин. ДАН СССР **292**, 6, 1436 (1987).
- [19] T. Kanashiro, Y. Kishimoto, T. Ohno, Y. Mishihiro. Solid State Ion. **40/41**, 308 (1990).
- [20] K. Yamamoto, S. Kashida. Solid State Ion. **48**, 241 (1991).