

УДК 539.219.3

© 1992

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ДИФфуЗИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ В СПЛАВАХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ ПО ДАННЫМ ЯМР

Р. Ф. Кадргулов, А. И. Лившиц, Р. Ф. Якшибаев

Исследованы соединения $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ ($0 \leq \delta \leq 0.25$) и сплавы состава $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) методом непрерывного ЯМР ^{63}Cu в температурном диапазоне 293—540 К. Показано, что диффузионное движение ионов меди в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ имеет место в низкотемпературной β -фазе. В области неполной растворимости для системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ спектры ЯМР имеют сложный вид и температурную зависимость, отражающую двухфазность системы. Степень локализации ионов меди в твердом растворе на основе гранецентрированной кубической модификации возрастает при их частичном замещении ионами серебра.

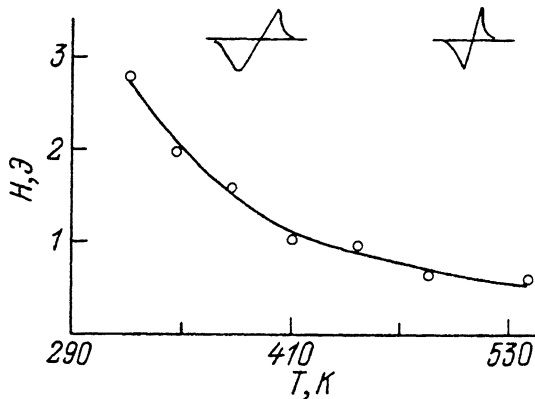
Ионный перенос в сплавах $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ в электролитическом состоянии осуществляется совместным движением ионов меди и серебра [1, 2]. Механизм этого процесса является сложным и его не удастся интерпретировать на основе экспериментальных результатов, полученных только макроскопическими методами изучения диффузии ионов в твердых телах — кондуктометрии, радиоактивных изотопов. Поэтому метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), чувствительный к динамическим свойствам ионов в твердых телах, эффективен в исследовании таких соединений.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ ($0 \leq \delta \leq 0.25$) и сплавов состава $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) методом непрерывного ЯМР ^{63}Cu в температурном диапазоне 293—540 К.

Селенид меди обладает аномально высокой ионной проводимостью в высокотемпературной α -фазе и относится к структурно-разупорядоченным системам [3, 4]. Особенностью структуры высокотемпературной кубической модификации селенида меди $\alpha\text{-Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ является наличие жесткой структуры, образованной четырьмя ионами селена, в междоузлиях которой статистически распределены катионы как подвижные части решетки. Большое число энергетически равноценных междоузлий обуславливает высокую подвижность катионов и их слабую связь с жестким остовом.

В работе [5] исследована динамика ионов меди в соединениях Cu_2Se и $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ методом ЯМР ^{63}Cu и как результат приведены температурная зависимость ширины линий ЯМР ^{63}Cu и энергии активации для этих соединений. Однако в работе не обсуждается форма линии ЯМР ^{63}Cu , которая несет в себе информацию о структурных особенностях изучаемых соединений. Нами был расширен круг изучаемых соединений и проведен анализ формы линии ЯМР ^{63}Cu . Вид спектров и температурная зависимость ширины спектральных линий для бинарного халькогенида Cu_2Se представлены на рис. 1. Сужение спектра ЯМР, вызванное интенсивным диффузионным движением резонирующих ядер, наблюдается при температуре выше комнатной в низкотемпературной β -фазе. Это означает, что

Рис. 1. Температурная зависимость ширины линий и вид спектров ЯМР ^{63}Cu в Cu_2Se .



кристаллическая решетка этого соединения не является жесткой уже при низких температурах, т. е. интенсивное диффузионное движение катионов меди с частотами $> 10^4$ Гц появляется задолго до температуры фазового перехода в высокотемпературную α -фазу, равной 403 К. Отсутствие каких-либо аномалий в ходе зависимости $H(T)$ в точке фазового перехода указывает на то, что динамические

свойства ионов меди не претерпевают скачкообразных изменений при переходе системы в высокотемпературную α -фазу. Характер температурной зависимости ширины линий для других изученных составов $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.9}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.93}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$ совпадает с представленным на рис. 1, однако в отличие от результатов работы [5] температура начала сужения линии ЯМР для стехиометрического состава Cu_2Se не совпадает с комнатной и составляет 320 К. Кроме того, при переходе к образцам с большим значением отклонения от стехиометрического состава изменяется форма линии ЯМР ^{63}Cu . Так, для линии ЯМР соединения Cu_2Se характерна большая затаянность. Это свидетельствует о том, что наряду с диффундирующими в структуре присутствует значительное количество «неподвижных» (частота движения $< 10^4$ Гц) катионов меди, тогда как в $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ основная часть ионов меди участвует в диффузионном движении.

На основе высокотемпературной модификации α - Cu_2Se могут существовать твердые растворы типа замещения. Отличительной чертой твердых растворов $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Se}$ является то, что оба сорта катионов могут участвовать в ионном переносе. Поэтому представляет особый интерес исследование этих соединений методом ЯМР, поскольку в данном методе наблюдение ведется за ядром определенного типа (а именно ^{63}Cu) и из общего диффузионного процесса удается выделить движение отдельных ионов. Дело в том, что из-за малости (по сравнению с ^{63}Cu) магнитного момента ядер ^{107}Ag и ^{109}Ag их вклад в спектр ЯМР ^{63}Cu мал и сужение спектров будет обуславливаться исключительно термически активированным движением ионов меди [6].

Согласно фазовой диаграмме системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ [1], в диапазоне температур от 373 до 393—473 К в зависимости от состава имеется область неполной растворимости. В этой области существует двухфазная смесь, состоящая из соединения AgCuSe и твердого раствора на основе Cu_2Se с ГЦК структурой. Количественное соотношение фаз и состав твердого раствора зависят от температуры и начального состава сплава. Выше температуры 473 К имеется ряд твердых растворов на основе высокотемпературной кубической модификации Cu_2Se . Граница растворимости в твердом состоянии простирается до состава $\text{Ag}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Se}$ со стороны Cu_2Se при 473 К [7].

В области неполной растворимости спектры ЯМР имеют сложный вид и температурную зависимость, отражающую двухфазность системы (рис. 2). Для сплава $\text{Ag}_{0.4}\text{Cu}_{1.6}\text{Se}$ спектр, соответствующий фазе AgCuSe , появляется при температуре 350 К. С повышением температуры он сужается и растет по интенсивности вплоть до 400 К. При этой температуре в спектре появляется новый компонент значительно большей ширины и, кроме того, сдвинутый в слабое поле на 100 м. д. Это свидетельствует о появлении диффузионного движения ионов меди в другой фазе, а именно в высокотемпературной модификации сплава. Дальнейшее повышение

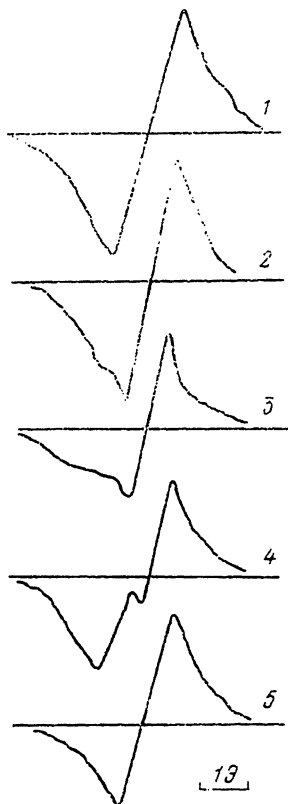


Рис. 2. Вид спектров ЯМР ^{63}Cu для сплава $\text{Ag}_{0.4}\text{Cu}_{1.6}\text{Se}$ при $T = 388$ (1), 423 (2), 429 (3), 439 (4), 456 К (5).

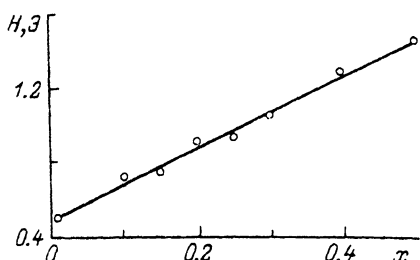


Рис. 3. Зависимость ширины линии ЯМР ^{63}Cu от состава x для твердого раствора $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Se}$ при температуре 543 К.

температуры приводит к плавному сужению и росту интенсивности второго компонента, сопровождаемое уменьшением интенсивности первого до его полного исчезновения при 450 К. Таким образом, при этой температуре имеется однофазная система, соответствующая сплаву с заданным составом. Нагрев до 500 К лишь еще больше сужает спектральную линию до значения 1.0 Э.

Характер поведения спектров ЯМР ^{63}Cu для сплава $\text{Ag}_{0.6}\text{Cu}_{1.4}\text{Se}$ полностью повторяет поведение спектров для сплава $\text{Ag}_{0.4}\text{Cu}_{1.6}\text{Se}$, но при более высоких температурах. Существенно, что химический сдвиг между компонентами больше ~ 130 м. д., что отражает изменение локального окружения для ионов меди.

В области температур 293—453 К фаза AgCuSe является устойчивой [1, 7]. Ниже температуры 453 К AgCuSe обладает тетрагональной сингонией, а выше 453 К существует как твердый раствор данного состава на основе высокотемпературной ГЦК модификации $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$. Спектры ЯМР ^{63}Cu соединения AgCuSe представляют собой узкие линии без особенностей, что свидетельствует о диффузионном движении ионов меди и однофазности образца в исследуемом интервале температур.

Особый интерес представляет исследование диффузионного движения ионов Cu^+ в области существования твердых растворов на основе ГЦК модификации $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$. Как видно из рис. 3, ширины спектральных линий монотонно возрастают при переходе от бинарного соединения Cu_2Se к сплаву AgCuSe при одинаковой температуре. Это указывает на уменьшение подвижности ионов меди при их частичном замещении в твердом растворе ионами серебра.

Температурные зависимости ширин линий ЯМР ^{63}Cu для сплавов в области существования твердых растворов имеют такой же вид, что и для $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, и сдвинуты вдоль оси температур. Из предположения, что температурная зависимость ширины линии подчиняется экспоненциальному закону, оценены энергии активации ионов меди. Величина энергии активации ионов Cu^+ , полученная из ЯМР измерений, совпадает в пределах погрешности для твердых растворов с различным содержанием серебра и равняется 0.13 ± 0.05 эВ. Это значение согласуется также со значениями энергии активации, полученными из измерений [8, 9] ионной проводимости на постоянном токе.

Список литературы

- [1] Miyatani S. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1973. V. 34. N 2. P. 423—432.
- [2] Yakshibaev R. A., Balapanov M. Kh., Mukhamadeeva N. N., Akmanova G. R. // *Phys. Stat. Solidi (a)*. 1989. V. 112. P. 97—100.
- [3] Ralfs P. // *Z. Phys. Chem*. 1936. Bd 31. N 1. S. 157—194.
- [4] Borchert W. // *Z. Kristallogr*. 1945. Bd 106. N 1. S. 5—24.
- [5] Kanashiro T., Ohno T., Saton M., Okamoto K., Kojima A., Akao F. // *Solid State Ionics*. 1981. V. 3—4. P. 327—330.
- [6] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.
- [7] Якшибаев К. А., Конев В. Н., Мухамадеева Н. Н., Балапанов М. Х. // *Изв. АН СССР. Неорганич. матер.* 1988. Т. 24. № 3. С. 501—504.
- [8] Якшибаев Р. А., Конев В. Н., Балапанов М. Х. // *ФТТ*. 1984. Т. 26. № 12. С. 3641—3645.
- [9] Якшибаев Р. А., Балапанов М. Х., Конев В. Н. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 3. С. 937—939.

Башкирский государственный университет
Уфа

Поступило в Редакцию
9 апреля 1991 г.
В окончательной редакции
12 февраля 1992 г.