

Ионная проводимость и диффузия в суперионных проводниках CuCrS_2 - AgCrS_2

Акманова Г.Р. [†], Давлетшина А.Д.

Башкирский государственный университет, г.Уфа

[†] grakmanova@mail.ru

Ionic conductivity and diffusion in CuCrS_2 - AgCrS_2 superionic conductors

G.R. Akmanova, A.D. Davletshina

Bashkir State University, Ufa

Проведены измерения величин ионной проводимости соединений CuCrS_2 , AgCrS_2 и их сплавов в зависимости от температуры. Проведенные ранее структурные исследования показали, что сплавы $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{CrS}_2$ до 673 К существуют как смесь двух фаз CuCrS_2 и AgCrS_2 , а выше 673 К – как твердый раствор на основе матричной структуры. Установлено, что в точке фазового перехода, соответствующей температуре полного разупорядочения подрешетки одновалентных ионов, для всех систем скачкообразно изменяется величина энергии активации ионной проводимости. Из кривых установления и спада концентрационной поляризации определены коэффициенты химической диффузии, числа ионного переноса для всех исследуемых составов.

Ключевые слова: ионная проводимость, слоистые дихалькогениды переходных металлов, фазовый переход, энергия активации, химическая диффузия.

The dependence of the ionic conductivity of CuCrS_2 and AgCrS_2 compounds and their alloys on temperature is measured. Structural studies carried out earlier showed that the $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{CrS}_2$ alloys exist as a mixture of CuCrS_2 and AgCrS_2 phases at temperatures below 673 K and as a solid solution on the basis of a matrix structure at temperatures above 673 K. It is established that for all systems the activation energy for ionic conductivity has a jump at the phase transition point, which corresponds to the temperature of complete disordering of monovalent ionic sublattices. Chemical diffusion coefficients and ionic transport numbers for all tested compounds were determined from the build-up and decay curves of concentration polarization.

Key words: ionic conductivity, layered dicalcogenides of transition metals, phase transition, activation energy, chemical diffusion.

1. Введение

Соединения CuCrS_2 , AgCrS_2 относятся к группе слоистых дихалькогенидов переходных металлов. Особенностью данных соединений является их слоистая структура, образованная тройными слоями CrS_2 , между которыми легко могут внедряться атомы меди и серебра. Они обладают высокой подвижностью в межслоевых промежутках, и явление суперионной проводимости в них носит двумерный характер. Слоистая структура соединений CuCrS_2 , AgCrS_2 описывается ромбоэдрической симметрией с пространственной группой $R3m$. Элементарная ячейка этих соединений имеет при температуре 300 К следующие параметры: $a=0.3481$ нм, $c=1.8697$ нм для соединения CuCrS_2 , $a=0.3497$ нм, $c=2.0481$ нм – для AgCrS_2 [1,2]. Низкотемпературная модификация соединений CuCrS_2 , AgCrS_2 может быть представлена как слегка деформированная кубическая упаковка ионов серы, в ок-

таэдрических пустотах которой находятся ионы хрома, а в тетраэдрических – ионы одновалентных металлов. Подрешетка для одновалентных ионов состоит из двух подрешеток α и β , смещенных по отношению друг к другу в направлении оси «с». При комнатной температуре заполнена только одна из подрешеток, а другая – полностью свободна. С повышением температуры происходит перераспределение ионов, и при температуре выше 673 К обе подрешетки заняты с равной вероятностью, что соответствует состоянию полного разупорядочения [3]. В настоящее время интерес исследователей к данным соединениям объясняется тем, что при высоких температурах они проявляют свойства суперионного проводника, а при низких – магнитного проводника [4-6]. В работе представлены экспериментальные результаты измерения ионной проводимости и диффузии в соединениях CuCrS_2 , AgCrS_2 и их сплавах.

2. Методика эксперимента

Образцы для исследований были приготовлены спеканием при температуре 1273 К из чистых элементов, взятых в соответствующих весовых пропорциях, в кварцевых ампулах в вакууме. Аттестация образцов проводилась методами рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН 4-07 на Cu-K α излучении. Ионная проводимость измерялась на постоянном токе методом подавления электронной составляющей с использованием сложного ионного электрода Cu/CuBr для соединения CuCrS $_2$ и сплавов Cu $_x$ Ag $_{1-x}$ CrS $_2$, Ag/AgI - для соединения AgCrS $_2$ [7]. При этом использовалась ячейка, изображенная на рис. 1.

В стационарном состоянии через образец протекает только ток катионов, а электроны блокируются электродами. Величина ионной проводимости вычислялась по установившимся значениям разности потенциалов V_i^i из кривых установления и спада концентрационной поляризации (рис. 2):

$$\sigma_i = \frac{I_i L}{S V_i^i}, \quad (1)$$

где I_i - величина ионного тока, L - длина образца между ионами зондами, S - площадь сечения образца.

В образце длиной L временная зависимость разности потенциалов между двумя ионными зондами имеет вид [7]:

$$V_i^i = \frac{L}{\sigma_i} [1 - t_e \psi(t)], \quad (2)$$

при установлении и

$$V_i^i = \frac{L}{\sigma_i} t_e \psi(t) \quad (3)$$

при спаде концентрационной поляризации, где

$$\psi(t) \approx \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 \tilde{D} t}{L^2}\right], \quad (4)$$

σ_i - удельная ионная проводимость, t_e - число переноса электронов, \tilde{D} - коэффициент химической диффузии.

Используя эти соотношения и временные зависимости установления и спада концентрационной поляризации, были построены графики зависимостей $\ln V_i^i = f(t)$, из угла наклона которых рассчитывались значения коэффициентов химической диффузии для исследуемых соединений.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены температурные зависимости ионной проводимости для исследуемых систем. Величины ионной проводимости определялись по формуле (1) по установившимся значениям разностей потенциалов $V_i^i(t)$ (рис. 2).

В координатах $\ln(\sigma_i T) = f(1/T)$ экспериментальные результаты по ионной проводимости обнаруживают

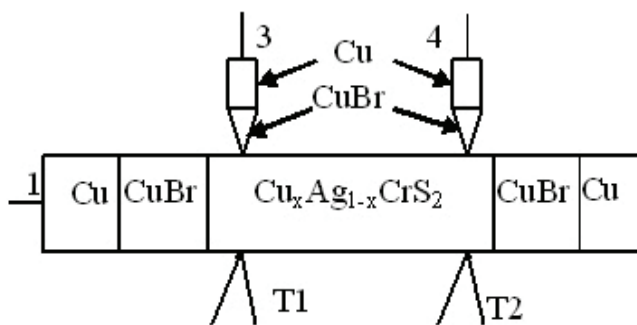


Рис. 1. Ячейка для измерения ионной проводимости.

линейный характер зависимости. В точке фазового перехода T_c , соответствующей температуре полного разупорядочения подрешетки одновалентных ионов, для всех систем скачкообразно изменяется величина энергии активации ионной проводимости, при непрерывном характере самой величины ионной проводимости. Величина ионной проводимости для CuCrS $_2$ при 678 К равна 0.093 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, энергия активации (0.81±0.10) эВ и (0.31±0.03) эВ до и после фазового перехода, соответственно. Для системы AgCrS $_2$ ниже точки фазового перехода энергии активации равна (0.90±0.10) эВ и выше - (0.22±0.03) эВ. Величина ионной проводимости равна 0.35 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при 673 К. Промежуточные значения σ_i и E_a получены также и для сплавов Cu $_x$ Ag $_{1-x}$ CrS $_2$ (рис. 3). Значения ионной проводимости, измеренные в двухфазном состоянии (ниже точки фазового перехода), и значения σ_i в твердых растворах (выше точки фазового перехода) хорошо стыкуются в точке фазового перехода. Это, по-видимому, обусловлено близостью параметров ионного переноса двух систем.

В таблице представлены значения коэффициентов химической диффузии для всех исследуемых систем, значения чисел переноса ионов, определенные как из измерений общей и ионной проводимости, так и по значениям концентрационной эдс в момент включения и выключения тока.

Как видно из таблицы, процессы установления равновесного состояния характеризуются достаточно высокими значениями коэффициентов химической диффу-

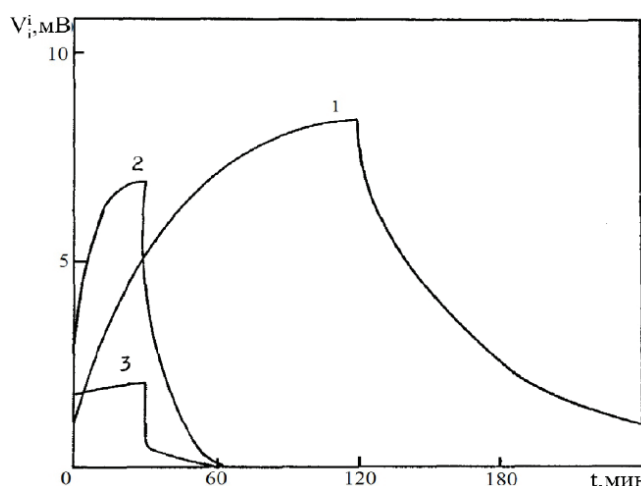


Рис. 2. Временная зависимость разности потенциалов на ионных зондах при температуре 678 К для сплавов Cu $_x$ Ag $_{1-x}$ CrS $_2$ ($x=1$ (1); $x=0.5$ (2); $x=0$ (3)).

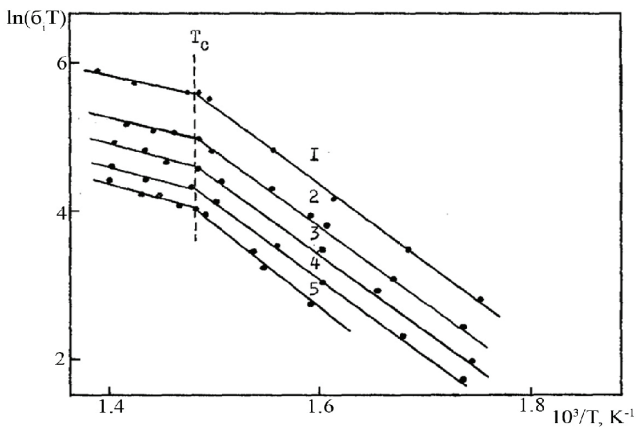


Рис. 3. Температурные зависимости ионной проводимости для сплавов $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{CrS}_2$ ($x=0$ (1); $x=0.25$ (2); $x=0.5$ (3); $x=0.75$ (4); $x=1$ (5)).

зии. Из соотношения (2) при $t=0$ и $t=\infty$ легко можно получить для числа переноса ионов выражение

$$t_i = 1 - t_e \frac{V_i^i(0)}{V_i^i(\infty)} \quad (5)$$

Определенные таким образом значения чисел переноса при 673 К хорошо согласуются со значениями, полученными из прямых измерений общей и ионной составляющих проводимостей, что показывает правомерность использования для подобных систем теории смешанной ионно-электронной проводимости, разработанной для соединений группы халькогенидов меди и серебра.

4. Выводы

Полученные экспериментальные результаты и их анализ для соединений CuCrS_2 , AgCrS_2 и их сплавов показывают, что в точке фазового перехода происходит скачкообразное изменение величины энергии активации ионной проводимости без заметного изменения самой величины ионной проводимости. Для всех соединений $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{CrS}_2$, включая и твердые растворы, определены коэффициенты химической диффузии и числа переноса ионов. Определенные двумя способами значения чисел переноса ионов показывают правомерность использования теории смешанной ионно-электронной проводимости для изучаемых соединений.

Таблица 1.

Значения коэффициентов химической диффузии, чисел переноса ионов при температуре 673 К.

Состав	$\tilde{D} \cdot 10^{-3}, \text{ см}^2/\text{с}$	$t_i = 1 - t_e \frac{V_i^i(0)}{V_i^i(\infty)}$	$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_0}$
CuCrS_2	0.5	0.08	0.10
$\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{CrS}_2$	1.8	0.19	0.21
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{CrS}_2$	2.1	0.42	0.45
$\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}\text{CrS}_2$	1.7	0.69	0.73
AgCrS_2	1.5	0.88	0.92

Литература

1. Bongers P.F., van Bruggen C.F., Koopstra J., Omloo W.P.F.A.M., Wiegers G.A., Jellinek F. Structures and magnetic properties of some metal (I) chromium (III) sulphides and selenides. J. Phys. Chem. Solids., 1968, V. 29, № 6, P. 977-984.
2. Nagard N.Le., Collin G., Gorochov O. Etude structural et propriétés physiques CuCrS_2 . Mat. Res. Bull., 1979, V. 14, № 11, P. 1411-1417.
3. Engelsman F.M.R., Wiegers G.A., Jellinek F., van Laar B. Crystal structures and magnetic structures of some metal (I) chromium (III) sulphides and selenides. J. Solid State Chem., 1973, V. 6, № 4, P. 574-582.
4. Васильева И.Г., Кардаш Т.Ю., Малахов В.В. Фазовые превращения CuCrS_2 : структурное и химическое исследование. Журнал структурной химии, 2009, Т. 50, № 2, С.302-310.
5. Tewari G.C., Tripathi T.S., Rastogi A.K. Thermoelectric Properties of Layer-Antiferromagnet CuCrS_2 . J. Electronic Mat., 2010, V. 39, P. 1133-1139.
6. Chen Y.X., Zhang B.P., Ge Z.H., Shang P.P. Preparation and thermoelectric properties of ternary superionic conductor CuCrS_2 . J. Solid State Chem., 2012, V. 186, P. 109-115.
7. Jokota J. On the theory of mixed conduction with special reverence to the conduction in silver sulfide group semiconductors. J. Phys. Soc. Japan, 1961, V. 16, № 11, P. 2213-2223.