

УДК 538.945,538.913

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЕЛЕНИДАХ МЕДИ

© 2020 г. Н. Н. Биккулова^{1,*}, В. А. Горбунов^{2,**}, Г. Р. Акманова^{3,***}, А. Р. Курбангулов¹,
Л. В. Биккулова¹, Д. И. Сафаргалеев¹, Г. Р. Нигматуллина³,
член-корреспондент РАН М. И. Алымов^{4,****}

Поступило 20.03.2020 г.

После доработки 15.05.2020 г.

Принято к публикации 15.05.2020 г.

Впервые представлены результаты исследований явлений ионного переноса в высокотемпературных модификациях монокристаллического селенида меди в зависимости от температуры и состава в пределах области гомогенности, а также влияния степени совершенства монокристаллических образцов на ионный перенос. Энергия активации, оцененная из температурных зависимостей ионной проводимости для совершенных монокристаллов, значительно выше, чем в поликристаллических образцах, и с отклонением от стехиометрии увеличивается. Для монокристаллов наблюдаются более низкие значения ионной проводимости. Значение ионной проводимости в интервале температур 573–723 К для поликристаллических образцов в 1.5–2 раза выше, чем для монокристаллов.

Ключевые слова: селенид меди, суперионный проводник, нестехиометрический состав, ионная проводимость, фазовые переходы, энергия активации, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S2686740020040033

Селенид меди относится к полупроводниковым соединениям, в которых обнаружена высокая ионная проводимость [1–10]. В настоящее время твердые электролиты перестали быть экзотическими объектами исследований благодаря открытию и синтезу нескольких сотен новых соединений с высокой ионной проводимостью. Чаще всего твердые электролиты используются в электрохимических устройствах не в виде монокристаллов, а в виде поликристаллов и нанокристаллов. Развитая граница между кристаллитами приводит к необходимости понимания закономерностей транспортных процессов в таких системах, имеющих высокую ионную проводимость. Поскольку высокая ионная проводимость обычно на много порядков меньше

проводимости электронных проводников, то электрические и электрохимические характеристики таких систем определяются в первую очередь особенностями ионного транспорта в макроскопически неоднородных структурах, и важно знать, не ухудшаются ли суперионные свойства в поликристаллических образцах по сравнению с монокристаллическим состоянием образцов.

В данной работе впервые приводятся результаты исследований явления ионного переноса в монокристаллах селенида меди Cu_xSe ($1.75 \leq x \leq 2.00$) с различной степенью совершенства в зависимости от температуры, степени нестехиометричности.

Исходными материалами для получения селенида меди служили селен (марки ОСЧ 17–4) и медь чистотой 99.999%. Взвешивание элементов производилось с точностью 0.0001 г, масса навесок составляла 5–20 г.

¹ Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³ Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

⁴ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия

*E-mail: bickulova@mail.ru

**E-mail: vladimir.gorbunov@urfu.ru

***E-mail: grakmanova@mail.ru

****E-mail: alymov.mi@gmail.com

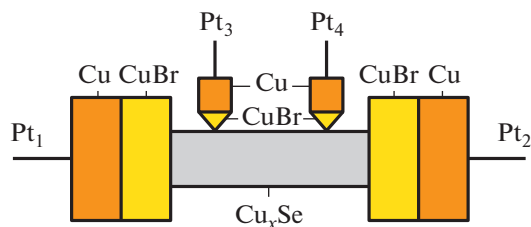


Рис. 1. Схема ячейки для измерения ионной проводимости.

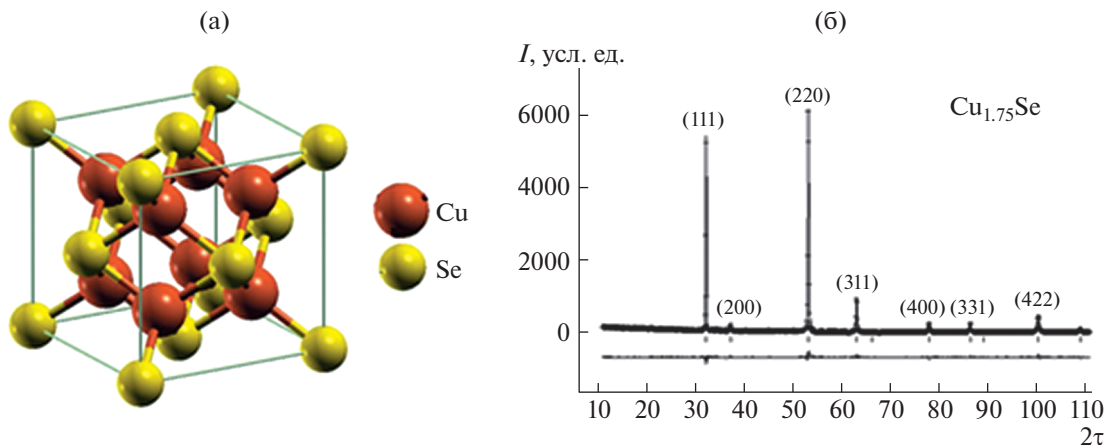


Рис. 2. а – Структура селенида меди в суперионной фазе, б – экспериментальная, рассчитанная рентгенограммы и разностная кривая для $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$.

Синтез проводился прямым спеканием соответствующих эквимольных количеств элементов при температуре 723 К в кварцевых ампулах, вакуумированных до $P = 10^{-3}$ Па. Общее время нагрева и выдержки шихты составляло 100 ч. Полученная шихта затем растиралась в агатовой ступке и отжигалась для гомогенизации при температуре 673 К в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. в течение 100 ч. Поликристаллические образцы для исследований были спрессованы из порошков, снова перетертых в агатовой ступке до размеров частиц 30–40 мкм.

Синтезированные и аттестованные составы поликристаллов использовались для синтеза монокристаллов методом Бриджмена–Стокбаргера. Полученные монокристаллы исследовались методом Лауэ. Однофазность полученных образцов контро-

лировалась рентгеноструктурным анализом и методом кулонометрического титрования. Измерения ионной проводимости Cu_xSe ($1.75 \leq x \leq 2.00$) проводились методом подавления электронной составляющей тока с применением ионных токовых фильтров CuVg/Cu в ячейке типа I (рис. 1).

Для достаточно слабых токов измерение разности потенциалов позволяет определить величину ионной проводимости [1]:

$$\sigma_i = \frac{I_i \cdot l}{\Delta U_i \cdot S}, \quad (1)$$

где I_i – величина ионного тока, l – расстояние между измерительными зондами, S – площадь поперечного сечения образца.

В равновесном состоянии через образец протекает результирующий ток только ионов Cu^+ . Погрешность измерений σ_i не превышала 5%.

Селенид меди Cu_xSe ($1.75 \leq x \leq 2.00$) существует в двух модификациях. При температуре ~ 403 К наблюдается полиморфное превращение низкотемпературной α -фазы в суперионную ГЦК β -фазу и индицируется в группе $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (рис. 2а) [2–6]. Переход в суперионное состояние сопровождается разупорядочением катионной подрешетки, характеризующееся распределением быстрых подвижных катионов по эквивалентным кристаллографическим позициям. Как известно, структурное разупорядочение того или иного типа является неотъемлемым свойством твердых электролитов, в которых наблюдается быстрое движение ионов.

Типичная рентгенограмма соединения $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ селенида показана на рис. 2б. С отклонением от стехиометрии в соединениях Cu_xSe тип сингонии сохраняется, параметр кубической решетки монотонно уменьшается для составов ($1.75 \leq x \leq 1.83$) (рис. 3).

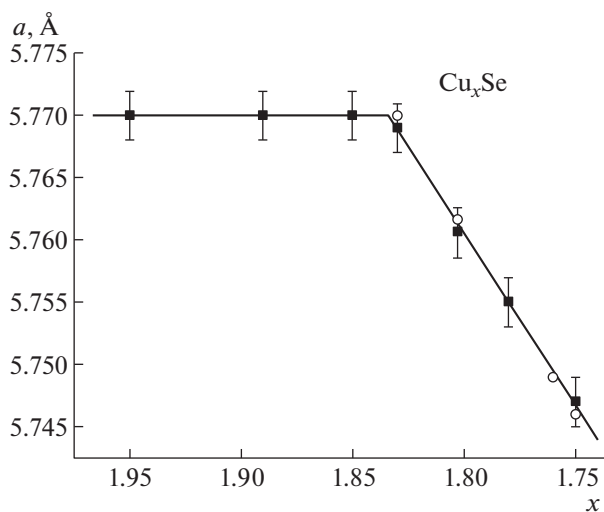


Рис. 3. Зависимость параметра кубической решетки Cu_xSe ($1.75 < x < 2.00$) от состава при 300 К

Все монокристаллы условно разбиты нами на две группы по степени совершенства: I – совершенные (полученные в графитовом порошке, отожженные), II – среднесовершенные (полученные в графитовом порошке). Третью группу составляют поликристаллические образцы, изготовленные методом холодного прессования.

На рис. 4а и 4б представлены зависимости ионной проводимости от температуры для монокристаллов двух типов и поликристаллического образца.

Температурные зависимости ионной проводимости имеют аррениусовский характер и описываются формулой

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

где σ_{i0} – константа, E_a – энергия активации. Построенные в координатах $\ln(\sigma_i T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ зависимости ионной проводимости от температуры имеют вид прямых. Энергии активации ионной проводимости представлены в табл. 1. Для совершенных кристаллов наблюдаются более низкие значения ионной проводимости и сопряженной диффузии и более высокие значения энергии активации.

В поликристаллических образцах наблюдается уменьшение энергии активации ионной проводимости и увеличение ионной проводимости по сравнению с монокристаллами. В обеих группах монокристаллов и поликристаллических образцах с отклонением от стехиометрии энергия активации увеличивается. Это объясняется тем, что в интервале исследуемых температур при удалении меди из Cu_2Se удаляется наиболее слабо связанная с жестким остовом часть катионов. Удаление наиболее подвижной части катионов приводит к изменению потенциальной энергии взаимодействия оставшихся катионов, и, как следствие, увеличивается энергия активации ионной проводимости.

Измерение проводимости селенида меди в виде монокристаллов позволило снять эффект вклада границ зерен в ионную проводимость. В поликристаллических материалах возможны релаксационные процессы не только на поверхности контактов, но и на границах кристаллитов. Границы зерен не ухудшают ионопроводящие свойства селенидов меди, так как границы зерен дают дополнительное структурное разупорядочение. И проведенные исследования свидетельствуют о повышении ионной проводимости в поликристаллических образцах.

Таким образом, проведенные исследования кристаллической структуры и ионного переноса на монокристаллах селенида меди и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными поликристаллических образцов показа-

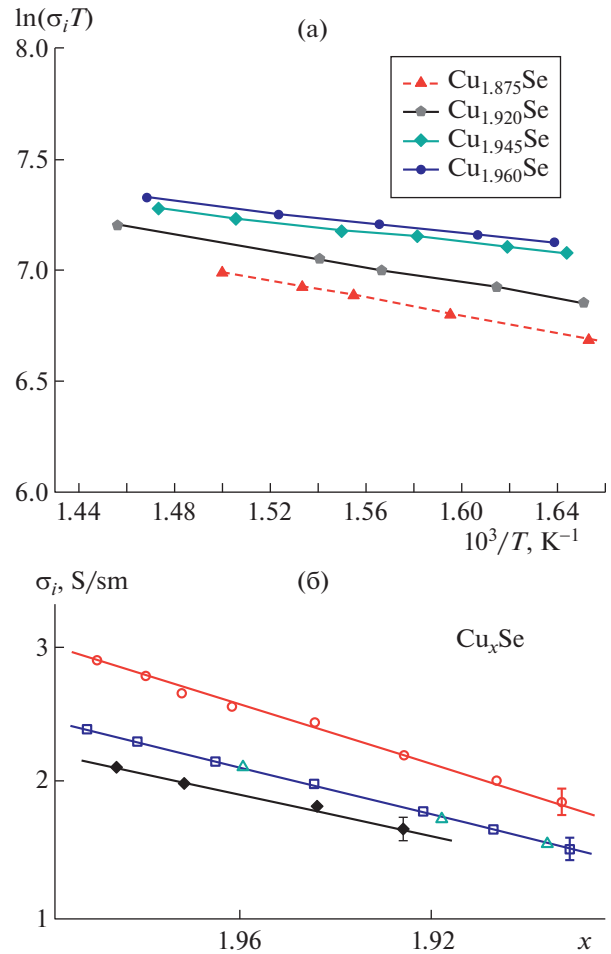


Рис. 4. а – зависимость ионной проводимости совершенных монокристаллов Cu_xSe селенида меди от температуры, б – зависимость ионной проводимости Cu_xSe от степени нестехиометричности при температуре 673 К: \blacklozenge – совершенный монокристалл, \triangle , \square – среднесовершенный монокристалл, \circ – поликристалл.

ло, что ранее выполненные аналогичные исследования на поликристаллах дают объективную картину ионного переноса в селенидах меди.

Таблица 1. Энергия активации E_a для суперионного состояния Cu_xSe при различных (x) в зависимости от степени совершенства образцов

Степень совершенства образцов	Состав образцов	E_a , эВ
I – совершенный монокристалл	Cu_2Se	0.18 ± 0.01
	$\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$	0.20 ± 0.01
	$\text{Cu}_{1.90}\text{Se}$	0.20 ± 0.01
II – средне совершенный монокристалл	Cu_2Se	0.13 ± 0.01
	$\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$	0.13 ± 0.01
	$\text{Cu}_{1.90}\text{Se}$	0.15 ± 0.01
III – поликристалл	Cu_2Se	0.11 ± 0.01
	$\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$	0.11 ± 0.01
	$\text{Cu}_{1.90}\text{Se}$	0.13 ± 0.01

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа подготовлена при финансовой поддержке РФФИ, грант 18–32–00675 “Компьютерный дизайн структуры нанокристаллического состояния, модельные расчеты зонной структуры и динамики решетки селенида меди и теллурида серебра”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wagner C.* Investigations on Silver Sulfide // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. № 10. P. 1819–1827.
2. *Heuding R.D.* The Copper / Selenium System // *Canad. J. Chem.* 1966. V. 44. P. 1233–1236.
3. *Asylgushina G.N., Bikkulova N.N., Titova S.G., Kochubey D.I.* Interaction between Crystal Lattice and Mobile Ions in Copper Selenides Studied by EXAFS Spectroscopy // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A.* V. 543. P. 194–195. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.170>
4. *Bikkulova N.N., Stepanov Yu.M., Bikkulova L.V., Kurbangulov A.R., Kutov A.Kh., Karagulov R.F.* Diffuse Phase Transition from the Superionic to Non-Superionic State in $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ Single Crystal // *Crystallogr.* 2013. Rep. 58. P. 603–608. <https://doi.org/10.1134/S1063774513040068>
5. *Okada Y. et al.* Crystal Structure of the Low-Temperature Phase of $\beta\text{-Cu}_{1.75}\text{Se}$ Analysed by Electron Diffraction // *J. Electron Microscopy.* 2000. V. 49 (1). P. 25–29.
6. *Liu H., Shi X., Xu F., Zhang L., Zhang W., Chen L., Li Q., Uher C., Day T., Snyder G.J.* // *Copper Ion Liquid-Like Thermoelectric.* *Nature Materials.* 2012. V. 11 (5). P. 422–425. <https://doi.org/10.1038/nmat3273>
7. *Danilkin S.A., Skomorochov A.N., Hoser A., Fuess H., Rajevs V., Bikkulova N.N.* Crystal Structure and Lattice Dynamics of Superionic Copper Selenide $\text{Cu}_{2.8}\text{Se}$ // *J. Alloys and Compounds.* 2013. V. 361. P. 57–61. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00439-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00439-0)
8. *Биккулова Н.Н., Степанов Ю.М., Давлетшина А.Д., Биккулова Л.В.* Моделирование динамики решетки суперионных проводников Cu_2Se и Cu_2Te // Письма о материалах. 2013. Т. 3. № 2. С. 87–90. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2013-2-87-90>
9. *Bikkulova N.N., Mikhalev K.N., Yakshibaev R.A., Akmanova G.R., Tsygankova L.V., Kurbangulov A.R., Kutov A.K., Bikkulova A.V.* Study of the Dynamics of Lattice of Copper Selenide by the NMR Method // *Ionics.* 2019. V. 25. № 2. P. 887–890.
10. *Акманова Г.Р., Якишбаев Р.А., Давлетшина А.Д., Биккулова Н.Н.* Изменение характера химической связи в твердых растворах халькогенидов меди и серебра // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 3–8.

ION CONDUCTIVITY IN COPPER SELENIDES

N. N. Bikkulova^a, V. A. Gorbunov^b, G. R. Akmanova^c, A. R. Kurbangulov^a, L.V. Bikkulova^a, D.I. Safargaleev^a, G.R. Nigmatullina^c, and Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov^d

^a *Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak, Russian Federation*

^b *Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation*

^c *Bashkir State University, Ufa, Russian Federation*

^d *Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

This work presents for the first time the results of studies of ion transport phenomena in high-temperature modifications of single-crystal copper selenide depending on temperature and composition within the homogeneity region, as well as the effect of the degree of perfection of single-crystal samples on ion transfer. The activation energy estimated from the temperature dependences of the ionic conductivity for perfect single crystals is significantly higher than that for polycrystalline samples. As the deviation from the stoichiometry increases, the ionic conductivity and diffusion coefficient decrease and the activation energy increases. The ionic thermo-emf increases with the degree of imperfection in copper sublattice and with the decrease of temperature. The value of the ionic conductivity in the temperature range of 573–723 K for the polycrystalline samples is 1.5–2 time higher than that for single crystals.

Keywords: copper selenide, superionic conductor, nonstoichiometric compounds, ionic conductivity, phase transitions, activation energy, crystal structure, lattice dynamics