

УДК 541.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. К. ИВАНОВ-ШИЦ, В. С. БОРОВКОВ, А. В. МИЩЕНКО,
В. Г. ГОФФМАН

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ RbAg_4J_5

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 26 II 1976)

Среди всех известных в настоящее время твердых электролитов RbAg_4J_5 обладает наибольшей ионной проводимостью (при $T=300^\circ\text{K}$) ⁽¹⁾. При изучении теплоемкости этого соединения было обнаружено два фазовых перехода, происходящих при $T_1=124,8^\circ\text{K}$ и $T_2=208^\circ\text{K}$ ⁽²⁾, которые, по-видимому, не связаны с заметной перестройкой анионной подрешетки ⁽³⁾. Кристаллические фазы α и β (при $T>T_2$ и в интервале температур T_1-T_2 , соответственно) характеризуются аномально высокой ионной проводимостью по катионам серебра. В этих фазах анионная подрешетка определяет равновесные или квазиравновесные положения ионов серебра. Структура высокотемпературной модификации является кубической и имеет «каналы проводимости» по всем кристаллографическим направлениям и катионы серебра при наложении внешнего поля могут двигаться по этим каналам ⁽³⁾.

Измерения проводимости (σ) RbAg_4J_5 , проведенные на поликристаллических образцах, показали, что при $T=118^\circ\text{K}$ (т. е. близкой к T_1) наблюдается резкий скачок величины проводимости примерно на два порядка ⁽⁴⁾, а в районе 213°K (т. е. в области второго фазового перехода при T_2) происходит нарушение непрерывности $d \lg \sigma T / d(T^{-1})$ ⁽⁵⁾. Необходимо отметить, что специального изучения наблюдаемых аномалий не проводилось, а в ⁽⁴⁾ не делалась поправка на сопротивление контакта электрод — электролит, что могло привести к ошибочным результатам, так как по данным ⁽⁵⁾ это сопротивление резко возрастает при температуре ниже 273°K .

Настоящая работа посвящена детальному изучению проводимости твердого электролита RbAg_4J_5 в окрестностях фазовых переходов, что может позволить, на наш взгляд, внести большую ясность в сущность процессов, приводящих к аномально высокой ионной проводимости, проанализировать явления, происходящие при фазовых переходах. Наши измерения проводились как на монокристаллах, так и на поликристаллических образцах, причем большое внимание уделялось учету сопротивления границы электрод — электролит.

Монокристаллы RbAg_4J_5 получали из раствора солей AgJ (марки ч.) и RbJ (марки х.ч.) в ацетоне (марки х.ч.), как описано в ⁽⁶⁾. Для измерений отбирались кристаллы с хорошей огранкой, оптически прозрачные, слегка желтоватой окраски, размерами $5 \times 5 \times 5 \text{ мм}^3$. Так как соединение RbAg_4J_5 нестабильно в присутствии влаги, объекты исследования хранились и исследовались в сухой атмосфере, либо в вакууме. Поликристаллические образцы готовились по обычной методике из эквимольной смеси AgJ и RbJ ⁽⁴⁾. Качество образцов контролировалось рентгеноструктурным, дифференциально-термическим методами анализа, а также измерением общей и электронной проводимостей.

Измерения проводимости проводились как в атмосфере сухого аргона, так и в вакууме 10^{-2} тор. Точность поддержания температуры в измери-

тельной ячейке не хуже $0,05^\circ \text{K}$, температурный градиент на образцах не превышал значения $0,1^\circ \text{K}/\text{см}$. В качестве электродов использовалось сусальное серебро ⁽⁷⁾. Для определения сопротивления исследуемых образцов применялись мосты переменного тока типа Р5021 и Е8-2; исследования проводились на частоте 10 и 100 кГц.

Для корректного измерения проводимости твердых электролитов необходимо учитывать сопротивление контакта электрод — электролит из-за наличия поляризационных эффектов на этой границе, которые зависят от типа применяемых электродов, способа приготовления ячейки, величины

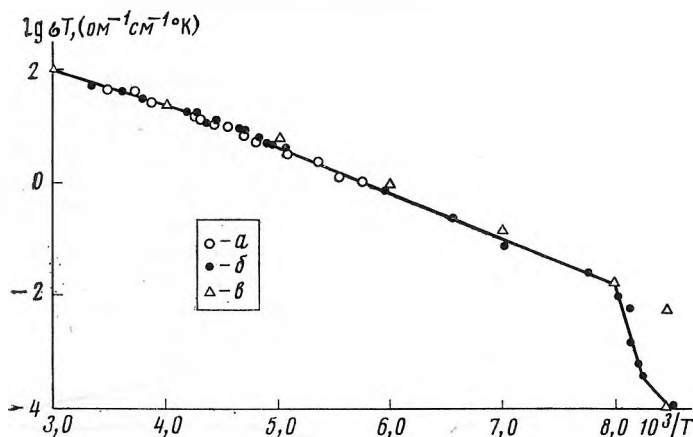


Рис. 1. Зависимость проводимости RbAg_4J_5 от температуры. а — монокристалл RbAg_4J_5 ; б — поликристаллические образцы; в — данные из ⁽⁴⁾

прижатия электродов и т. п. Одним из способов учета этих явлений является метод измерения сопротивления ячеек с разной толщиной электролита и последующая экстраполяция сопротивления изучаемых образцов на «нулевую» толщину электролита. Величина сопротивления образца при нулевой толщине показывает величину сопротивления границы. Исследования показали, что до температур 200°K имеется разница между измерениями, проведенными на частотах 100 и 10 кГц, а при более низких температурах это различие практически исчезает. Поэтому при использовании переменного тока частоты 10 кГц для нахождения проводимости образца необходимо делать поправку на контактное сопротивление; для частоты 100 кГц сопротивление границы пренебрежимо мало по сравнению с сопротивлением всей ячейки. В настоящей работе исследования образцов с электродами из сусального серебра велись на частоте 100 кГц для температур от 300°K до 200°K ; при более низких температурах использовалась частота 10 кГц, что связано с экспериментальными трудностями измерения сопротивления исследуемых ячеек на 100 кГц. Как указано выше, в окрестности 200°K значения проводимости при использовании 10 и 100 кГц совпадают в пределах точности измерений ($\sim 3\text{--}5\%$), поэтому во всем температурном диапазоне поправка на контактное сопротивление была сведена к минимуму.

На рис. 1 представлены результаты измерений проводимости RbAg_4J_5 в широком интервале температур. Видно, что в окрестности T_1 величина проводимости претерпевает резкое изменение; в районе T_2 также наблюдается аномалия в ходе кривой проводимости.

Температурный ход проводимости около $T_1 = 121,8^\circ \text{K}$ показан на рис. 2. Для поликристаллических образцов было найдено, что переход «растянут» по температуре примерно на 1°K , причем в отличие от ⁽⁴⁾ для этого перехода наблюдается заметный гистерезис (отсчет сопротивления производится при достижении значения не изменяющегося в тече-

ние 5–10 мин. при выдержке при постоянной температуре). Наблюдаемый гистерезис зависит от «предыстории» образца: при первом ходе гистерезис около 2°K ; повторный ход уменьшает величину гистерезиса до $\sim 1,5^\circ\text{K}$. Среднее значение температуры перехода 122°K , что согласуется с температурой перехода, определенной из измерений теплоемкости ($T_1 = 124,8^\circ\text{K}$) ⁽²⁾.

В окрестности второго фазового перехода также наблюдается аномалия изменения проводимости исследуемого твердого электролита ⁽⁸⁾; значение проводимости монокристаллов RbAg_4J_5 испытывает скачок ($\sim 12\%$) при $T = 210^\circ\text{K}$; этот переход является обратимым и при экспериментах не

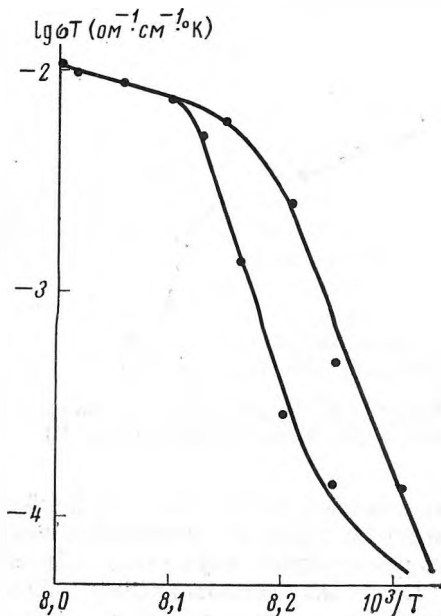


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость проводимости поликристаллического RbAg_4J_5 от температуры в окрестности фазового перехода с температурой T_1

Рис. 3. Изменение концентрации носителей n от температуры при «сильном» переходе для теоретической модели из ⁽⁹⁾

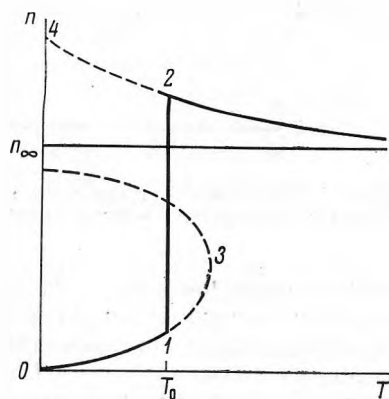


Рис. 3

было обнаружено гистерезиса для температурного интервала менее $0,5^\circ\text{K}$. Для поликристаллических образцов нет ярко выраженного скачка проводимости, однако кривая $\lg \sigma T$ ($1/T$) испытывает два излома, т. е. происходит «размытие» фазового перехода. Энергия активации до и после перехода различна, что отмечалось и в ⁽⁵⁾ и составляет $E_1 = 0,14 \pm 0,1$ эв и $E_2 = 0,25 \pm 0,1$ эв, соответственно.

Фазовые переходы, наблюдаемые в RbAg_4J_5 , могут быть интерпретированы в рамках теоретической модели, предложенной в ⁽⁹⁾. В модели предполагается, что при фазовых переходах перестраивается лишь катионная подрешетка, а анионный остов остается неизменным. Поскольку до сих пор не выяснено, изменяется ли при наблюдаемых переходах в исследуемом твердом электролите подрешетка $\text{Rb}^- - \text{J}^-$, можно говорить лишь о качественном сопоставлении теории с экспериментом. Следуя ⁽⁹⁾, переход в суперионное состояние, происходящий при T_1 , является примером перехода «сильного» типа. Для переходов такого типа в термодинамической теории считается, что при температуре перехода T_0 происходит значительное изменение концентрации носителей n . На рис. 3 этому соответствует переход системы из состояния 1 в 2 (сплошная кривая); пунктирная кривая отвечает аналитическому выражению, описывающему температурную зависимость концентрации носителей, но эти состояния не реализуются в системе. Участки 1–3 и 2–4 соответствуют метаста-

бильным состояниям. Для каждой температуры можно определить равновесные значения параметров, описывающих систему, однако, эти значения устанавливаются не мгновенно, а в течение некоторого времени в результате перераспределения катионов по межузлиям анионной подрешетки. Наличие таких метастабильных состояний и приводит, по-видимому, к наблюдаемому на опыте гистерезису.

Заметим, что из теоретической работы ⁽⁹⁾, основанной на термодинамике обратимых процессов, нельзя сделать какие-либо заключения о характере выхода системы из метастабильного состояния. Время релаксации (т. е. время достижения равновесного значения) определяется различными факторами. Можно предположить, что сначала в отдельных точках кристалла образуются центры новой разупорядоченной фазы, причем возможно, что распределение катионов по межузлиям в различных возникающих областях будет неодинаковым. Следующей стадией явится процесс установления равновесного состояния, отвечающего разупорядоченной катионной подрешетке кристалла, однородного во всем объеме; либо происходит образование некоторой «доменной» структуры, которая энергетически может оказаться более выгодной. Такой подход представляется правомочным, так как известно, что при температурах ниже T_2 в кристалле RbAg_4J_5 наблюдается «доменная» структура ⁽³⁾.

Фазовый переход при T_2 имеет формальные признаки перехода «слабого» типа ⁽⁹⁾ и обсуждался в ⁽⁸⁾. Скачок в величине проводимости, вероятно, связан с дополнительной разупорядоченностью катионов серебра, появлением дополнительных свободных мест в структуре, или небольшим изменением постоянных w и λ теории ⁽⁹⁾.

Аргументы в пользу применимости теоретической модели, аналогичной модели из ⁽⁹⁾, к фазовым переходам в твердых электролитах на основе AgJ высказаны в работе ⁽¹⁰⁾. При анализе данных по фононному спектру при $(\beta \rightarrow \alpha)$ -переходе в AgJ было показано, что реорганизация иодной подрешетки требует очень малого количества энергии. Поэтому к данному типу переходов применимы модели, основанные на рассмотрении изменяющейся анионной подрешетки. Можно ожидать аналогичное поведение подрешетки $\text{Rb}^- - \text{J}^-$ в RbAg_4J_5 .

Авторы признательны Ю. Я. Гуревичу за ценные замечания, высказанные при обсуждении данной работы.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 II 1976

Кустанайский педагогический институт
им. 50-летия СССР

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Fast Ion Transport in Solids, Ed. by W. van Gool, North-Holland, Amsterdam, 1973. ² H. Wiedersich, W. V. Johnston, J. Phys. Chem. Solids, v. 30, 475 (1969). ³ S. Geller, Science, v. 157, 310 (1967). ⁴ B. B. Owens, G. R. Argue, Science, v. 157, 308 (1967). ⁵ B. B. Owens, G. R. Argue, J. Electrochem. Soc., v. 117, 898 (1970). ⁶ А. В. Мищенко, А. К. Иванов-Шуц и др., Электрохимия, т. 11, 333 (1975). ⁷ А. К. Иванов-Шуц, В. С. Боровков, Электрохимия, т. 11, 1451 (1975). ⁸ А. К. Иванов-Шуц, В. С. Боровков, ДАН, т. 226, 380 (1976). ⁹ Ю. Я. Гуревич, ДАН, т. 222, 143 (1975). ¹⁰ W. Buhner, P. Bruesch, Solid State Commun., v. 16, 155 (1975).