

ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ, ЗАМЕЩЕННЫХ СЕРЕБРОМ И ЛИТИЕМ

Р.Х. Ишембетов¹, М.Х. Балапанов¹, С.Р. Ишембетов¹, К.А. Кутербек², Р.А. Якшибаев¹

¹ Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия;

² Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

THERMAL EXPANSION OF COPPER CHALCOGENIDES REPLACED BY SILVER AND LITHIUM

R.Kh. Ishembetov¹, M.Kh. Balapanov¹, S.R. Ishembetov¹, K.A. Kuterbekov², R.A. Yakshibaev¹

¹ Bashkir State University, Ufa, Russia;

² Eurasian National University n.a. L.N. Gumillev, Astana, Kazakhstan.

В данной работе представлены результаты измерений коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) твердых растворов халькогенидов меди, замещенных по катионной подрешетке.

The measuring results of linear thermal expansion coefficients (LTEC) for solid solutions of copper chalcogenides substituted along the cation sublattice have been presented in the work.

В ходе работы были измерены КЛТР составов $\text{Ag}_{0.23}\text{Cu}_{1.757}\text{Se}$, AgCuSe , $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$, $\text{Ag}_{0.4}\text{Cu}_{1.6}\text{Se}$, $\text{Li}_{0.10}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$, $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$, $\text{Li}_{0.175}\text{Cu}_{1.825}\text{Se}$.

На рис. 1-2 представлены результаты измерений теплового расширения решетки для образцов $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ и $\text{Li}_{0.175}\text{Cu}_{1.825}\text{Se}$. По результатам измерений были рассчитаны коэффициенты линейного теплового расширения решетки. Интересно, что на термических кривых халькогенидов меди, замещенных серебром, имеются участки отрицательного наклона, как видно на рис.1 для состава $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$. Причиной такого поведения, по нашему мнению, может быть двухфазность сплава, по мере нагревания которого происходит перераспределение количественного соотношения фаз.

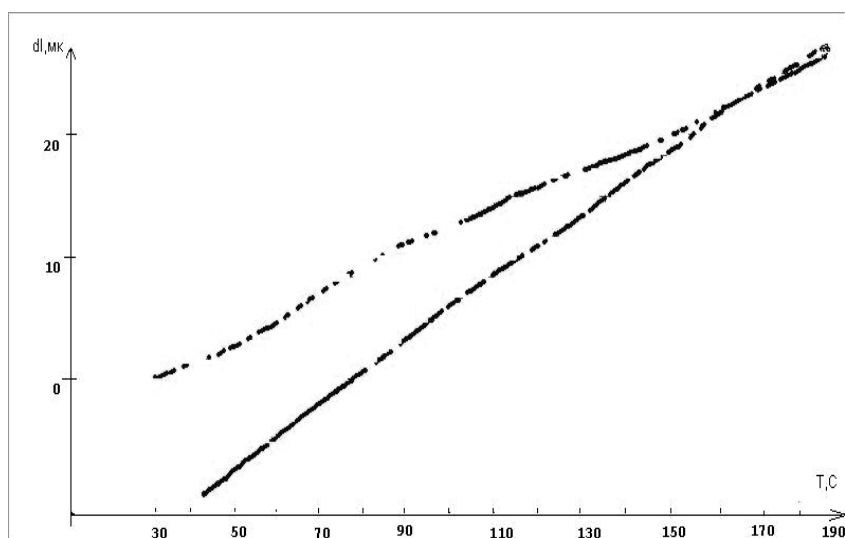


Рис.1 - Зависимость линейного расширения от температуры для образца $\text{Li}_{0.175}\text{Cu}_{1.825}\text{Se}$

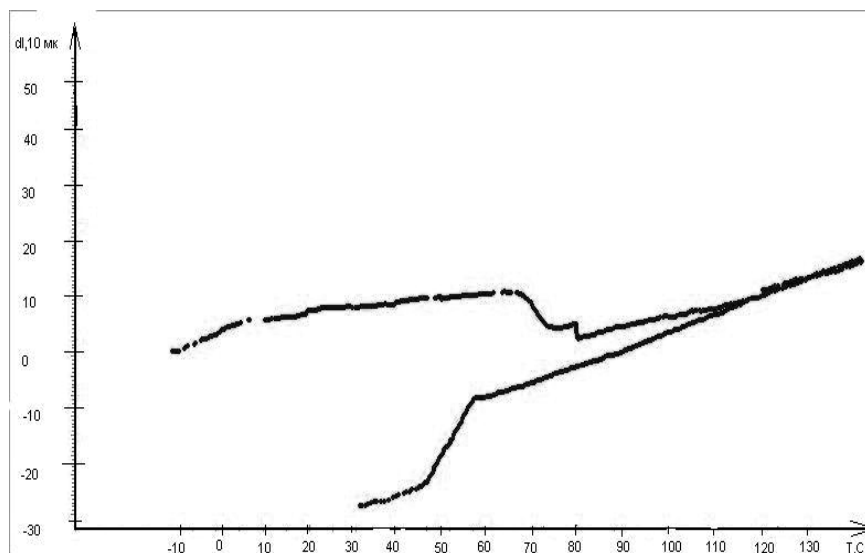


Рис.2 - Зависимость линейного расширения от температуры для образца $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{1,95}\text{S}$

В литий-замещенных селенидах меди, которые являются однофазными в исследованном интервале температур, отрицательного КЛТР не наблюдали.

Рассчитанные значения коэффициента термического расширения приведены в таблице 1. Немонотонная зависимость КЛТР от температуры говорит о серьезном перераспределении катионов по междоузлиям, влияющем на характер тепловых колебаний решетки.

Таблица 1:

Коэффициенты линейного термического расширения халькогенидов меди

Образцы	$\alpha \cdot 10^{-6}$	T, °C	Образцы	$\alpha \cdot 10^{-6}$	T, °C
$\text{Ag}_{0,23}\text{Cu}_{1,757}\text{Se}$	0,74	20-105	$\text{Li}_{0,10}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$	2,5	30-300
	-2,3	160-180	$\text{Li}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$	0,12	40-370
$\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{S}$	6,28	-10-5	$\text{Li}_{0,175}\text{Cu}_{1,825}\text{Se}$	2,3	30-210
	1,35	5-65			
	-4,1	65-80			
	1,44	80-170			
AgCuSe	3,04	-30-75			
	22,2	80-115			
	3,05	115-300			

Из таблицы 1. видно, что с увеличением содержания лития в твердых растворах $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ коэффициент линейного термического расширения уменьшается, что может быть связано с увеличением величины межатомных сил. На рис. 3 представлены энергии активации ионной проводимости (1), КЛТР (2), температура Дебая (3) и ионная проводимость (4) в зависимости от содержания лития в твердом растворе $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$. Видно, что ход зависимости ионной проводимости от состава и ход зависимости КЛТР практически повторяют друг друга. Известно, что причиной теплового расширения является ангармонизм колебаний атомов в узлах решетки. По нашему мнению, смещение атомов анионного остова облегчает подвижным катионам прохождение седловых точек между тетраэдрическими междоузлиями. Этим может быть объяснена наблюдаемая корреляция между КЛТР и ионной проводимостью [2].

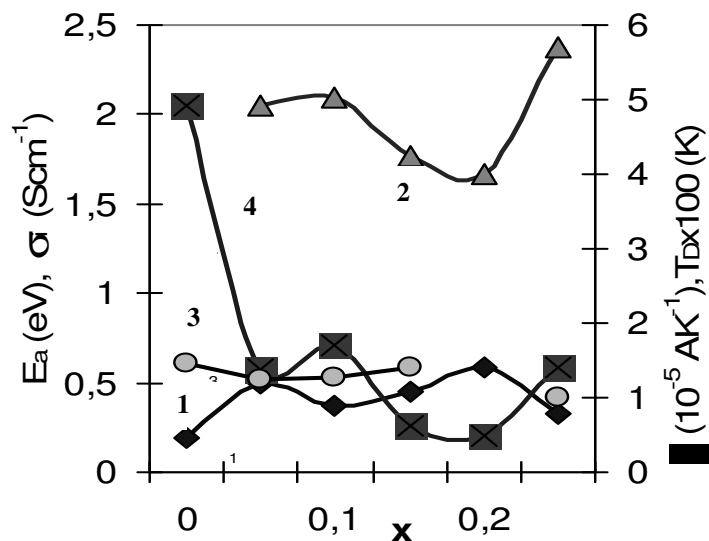


Рис.3 - Энергии активации ионной проводимости (1), КЛТР (2), температура Дебая (3) и ионная проводимость (4) в зависимости от содержания лития в твердом растворе $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$

Выводы:

Обнаружен отрицательный коэффициент термического расширения решетки у халькогенидов меди, замещенных серебром. Эффект объясняется двухфазностью сплава в данном интервале температур. Фазы имеют разный параметр решетки, и при изменении количественного содержания фаз с ростом температуры происходит уменьшение усредненного параметра решетки.

Список использованных источников:

1. Глазов В.М., Махмудова Н.М. Термическое расширение и плотность халькогенидов серебра в твердом и жидком состояниях // Неорганические материалы, 1978. Т. 6, №8, С. 1409-1412.
2. Balapanov M. Kh., Gafurov I. G., Mukhamed'yanov U. Kh., Yakshibaev R. A., and Ishembetov R. Kh.. Ionic conductivity and chemical diffusion in superionic $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ($0 < x < 0.25$) // Phys. Stat. Sol. (b) 2004.V.241, No. 1, 114– 119.