

УДК 546.881.33

**СОПРЯЖЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ ИОНОВ
И ЭЛЕКТРОНОВ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ**

Чеботин В. Н.

На основе феноменологического и статистико-термодинамического подходов последовательно изложена теория сопряженной химической диффузии ионов и электронов в твердых телах, протекающих под действием градиента степени отклонения от стехиометрического состава. В рамках модели невзаимодействующих дефектов рассмотрено поведение кристаллов с следующими типами разупорядоченности: структурной Френкеля, Шоттки, Вагнера, примесной, электронной. Учтено влияние вырождения электронов. Изложены основные принципы экспериментальных методов определения коэффициента сопряженной химической диффузии, проведено сопоставление экспериментальных данных с теорией.

Библиография — 85 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	914
II. Феноменологические уравнения	915
III. Коэффициент химической диффузии электронов при доминирующей ионной разупорядоченности	920
IV. Коэффициент сопряженной химической диффузии ионов и электронов в кристаллах с различной дефектной структурой	925
V. Экспериментальное определение коэффициентов химической диффузии	930

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования диффузионных процессов в твердых телах имеют уже вековую историю. Тем не менее, теория этих процессов до сих пор еще далека от совершенства. Исключение составляет, пожалуй, только один, простейший тип диффузии — самодиффузия, характеризующая скорость перемешивания частиц в химически однородных веществах. Значительные успехи в этом направлении были достигнуты благодаря использованию радиоактивных индикаторов, химически не отличимых от основных атомов изучаемого материала.

Однако уже при переходе к более сложному явлению — диффузии примесных атомов в химически однородном веществе (гетеродиффузия) возникают значительные трудности, обусловленные необходимостью учета корреляционных множителей вследствие различных подвижностей основных и примесных атомов, образования разного рода ассоциатов и т. п. И, наконец, картина резко усложняется при рассмотрении диффузии в химических соединениях переменного состава (химическая диффузия), иначе называемых нестехиометрическими соединениями. В нестехиометрических ионных соединениях вида $M_{1+\delta}X_r$, где r — целое число, а δ — степень нестехиометричности, избыточное содержание катионов или анионов к появлению избыточных квазисвободных электронов в зоне проводимости или электронных дырок в валентной зоне. В том случае, когда в таком соединении существует некоторый градиент степени нестехиометричности, то существуют и градиенты химического потенциала как металлического, так и неметаллического компонентов M и X , под действием которых катионы и анионы диффундируют навстречу друг другу. Локальная электронейтральность образца поддерживается за счет эквивалентного потока электронов. Обычно подобный процесс называют химической диффузией, однако этот термин нуждается в уточнении. Строго говоря, термин «химическая» относится к

любой диффузии в поле химических потенциалов, в том числе и к взаимной диффузии компонентов неидеальных растворов. Поэтому в более узком смысле рассматриваемые в данном обзоре явления мы будем называть сопряженной химической диффузией (СХД) ионов и электронов в химическом поле, обусловленном отклонениями состава от стехиометрии (ОСС) и в электрическом поле, возникающем из-за различия в подвижностях частиц разных сортов.

Важнейшей характеристикой СХД является коэффициент сопряженной химической диффузии D , определяемый комбинацией коэффициентов хаотической диффузии катионов и анионов, подвижностей электронных носителей и параметров нестехиометрии. Все эти величины по-разному связаны с дефектной структурой кристалла. Поэтому сопоставление КХД в поле ОСС с другими транспортными характеристиками позволяет осуществить построение моделей разупорядоченности кристаллических тел на атомном уровне, что является одной из наиболее важных задач современной химии твердого тела.

Химическая диффузия играет важную, а во многих случаях и решающую роль в реальных процессах, сопровождающихся твердофазными химическими реакциями: процессы образования сложных соединений из более простых (окисление металлов, твердофазный синтез материалов) и разложения сложных соединений на более простые (выделение металлов из руд, очистка материалов и т. п.), процессы переноса вещества и электричества в элементах систем управления (твердые электролиты и электроды в микроонике, электрохромные материалы в оптике) и в энергетических установках (электролизеры и гальванические элементы, термоэлектрические преобразователи, электроды МГД-генераторов и т. п.).

Отличительной особенностью СХД в поле ОСС по сравнению, например, с самодиффузией меченых атомов являются чрезвычайно высокие значения эффективных коэффициентов диффузии. Так, если при температурах 1000 К значения коэффициентов самодиффузии для большинства кристаллических тел лежат в пределах $10^{-15} - 10^{-8}$ см²/с, и только в структурно-разупорядоченных кристаллах (суперионных проводниках) достигают 10^{-5} см²/с, то коэффициент сопряженной химической диффузии (КСХД) ионов, например, в халькогенидах серебра составляет 10^{-1} см²/с. Такие высокие значения КСХД обеспечивают интенсивный перенос вещества при незначительной движущей силе, т. е. при малом градиенте степени ОСС.

Настоящий обзор посвящен, главным образом, последовательному изложению теории СХД в поле ОСС на основе представлений, описанных в монографии [2]. Рассмотрены также методы измерения рассчитанных величин и проведено краткое обсуждение измеренных параметров переноса ряда нестехиометрических соединений. При этом автор не стремился дать детальный обзор экспериментальных исследований и ограничивался наиболее надежными данными. Более полную библиографию можно найти, например, в обзора [3–6].

II. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

1. Общие выражения

При некоррелированной диффузии в твердых телах, когда движение носителей разных сортов происходит независимо, поток заряженных частиц сорта k в химическом (концентрационном) и электрическом полях определяется уравнением Вагнера [7]:

$$J_k = - \frac{x_k}{q_k^2} (\nabla \mu_k + q_k \nabla \Phi) \quad (1)$$

Здесь поток измеряется как число частиц, проходящих за единицу времени через единицу поверхности в системе координат, жестко связанной с узлами кристаллической решетки. Через x_k обозначена парциаль-

ная удельная электропроводность этих частиц; q_k — их заряд; $\nabla\mu_k$ и $\nabla\Phi$ — градиенты химического потенциала и градиент электростатического потенциала. Этому уравнению эквивалентно следующее:

$$J_k = -\frac{N_k D_k}{kT} (\nabla\mu_k + q_k \nabla\Phi) \quad (2)$$

где N_k — концентрация (число k -частиц в единице объема), а D_k — коэффициент (хаотической) диффузии k -частиц, связанный с их электропроводностью κ_k соотношением Нернста — Эйнштейна [2]:

$$kT\kappa_k = q_k^2 N_k D_k \quad (3)$$

В отличие от (1), уравнение (2) не содержит заряда в знаменателе и применимо не только к заряженным, но и к нейтральным частицам (атомам, молекулам, дефектам) с $q_k=0$.

В силу своего феноменологического характера уравнения (1) — (3) в равной степени справедливы при двух различных способах описания структуры дефектных кристаллов и выбора в них носителей тока [2, 13].

В первом случае за основу может быть взята система структурных элементов, где подвижными носителями считаются атомы или ионы. Соответствующие коэффициенты хаотической диффузии ионов и электронов частот называют макроскопическими [13]. Уравнение (2) применимо как в отсутствие корреляции (например, при прямом междуузельном механизме переноса и, вероятно, в структурно-разупорядоченных фазах), когда значения D_k атомов и ионов совпадают с их коэффициентами самодиффузии D^* , измеряемыми с помощью радиоактивных изотопов, так и при наличии корреляционного эффекта. В последнем случае входящая в уравнение (2) величина D_k связана с коэффициентом самодиффузии соотношением Хэйвена [8] $D_k=f_k D_h$, где f_k корреляционный множитель.

Во втором случае, предпочтительном при статистическом описании переноса, подвижными носителями считаются атомные и ионные или электронные дефекты кристаллической решетки, различающиеся по своей природе, а также по зарядовому и энергетическому состоянию. Соответствующие им коэффициенты диффузии называют микроскопическими [2, 13].

2. Нейтральные частицы

Диффузия нейтральных частиц протекает только под действием градиента их химического потенциала $\nabla\mu_k$ и не зависит от электрического поля. Полагая, что при известном составе образца химический потенциал частицы μ_k является однозначной функцией концентрации N_k , представим $\nabla\mu_k$ в виде

$$\nabla\mu_k = \frac{d\mu_k}{dN_k} \nabla N_k = kT \frac{d \ln a_k}{dN_k} \nabla N_k$$

где a_k — термодинамическая активность k -компоненты. Тогда (2) принимает форму первого уравнения Фика $J_k=-D_k \nabla N_k$ с индивидуальным коэффициентом химической диффузии (ИКХД) частиц сорта k [2]

$$\tilde{D}_k = F_k D_k \quad (4)$$

Здесь множитель

$$F_k = \frac{N_k}{kT} \frac{d\mu_k}{dN_k} = \frac{d \ln a_k}{d \ln N_k} \quad (5)$$

представляет собой так называемый термодинамический фактор химической диффузии. В случае твердых растворов замещения, когда $\sum N_k = \text{const}$ и $d \ln N_k$ можно заменить на $d \ln c_k$, где $c_k=N_k/\sum N_k$ — атомная

доля атомов сорта k в соответствующей подрешетке, выражение (5) переходит в уравнение Даркена [9].

Соотношения (4) и (5) относятся к числу основных уравнений современной теории химической диффузии, а вычисление термодинамических факторов является ее центральной задачей.

3. Ионы и электроны. Общий случай

Сопряженная диффузия ионов и электронов, как правило, происходит в электрическом поле, обусловленном и внешним источником, и зарядом движущихся частиц. При этом поле ускоряет движение менее подвижных носителей заряда и замедляет движение более подвижных. В соответствии с этим, в общем случае, роль электрического поля в процессах переноса столь же значительна, как и роль химических полей. Тем не менее, для дальнейшего рассмотрения удобно ввести понятие индивидуального коэффициента химической диффузии (ИКХД) заряженных частиц сорта k , определив его теми же выражениями (4) и (5), что и для нейтральных частиц. Из уравнения (2) вытекает определение коэффициента диффузии D_k , равного отношению потока частиц сорта k к градиенту химического потенциала, умноженного на N_k/kT при условии равенства нулю градиента электрического поля.

В общем случае сопряженной диффузии электронов и нескольких k -сортов ионов их потоки связаны условием $-eJ_e + \sum_k q_k J_k = I$, где I — плотность электрического тока в образце. Это позволяет исключить напряженность электрического поля из уравнения (1) для потока электронов:

$$J_e = \frac{-\sigma}{e(\kappa + \sigma)} \left[I + \sum_k \kappa_k \left(\frac{\nabla \mu_k}{q_k} + \frac{\nabla \mu_e}{e} \right) \right] \quad (6)$$

где $\sigma = \kappa_e$ — электронная проводимость, $\kappa = \sum_k \kappa_k$ — суммарная ионная проводимость.

Уравнение (6) носит феноменологический характер и поэтому применимо к системам, содержащим подвижные ионы с любыми эффективными зарядами q_k , в том числе и с условно выбранными. Это обстоятельство чрезвычайно важно, поскольку истинные заряды ионов в твердых телах зачастую неизвестны. При расчете транспортных характеристик системы в рамках феноменологического подхода наиболее удобен выбор в качестве движущихся частиц классических ионов с номинальными зарядами $q_k = \pm z_k e$, определяемыми валентностями соответствующих элементов z_k . В этом случае из условия электронейтральности кристалла $eN_e = \sum_k q_k N_k$ вытекает, что в переносе участвуют также валентные электроны в концентрации N_e , избыточные по сравнению со стехиометрическим составом $(\sum_k q_k N_k = 0)$, независимо от того, находятся ли эти электроны в квазисвободном состоянии или локализованы на каких-либо донорных или акцепторных центрах.

Концентрацию избыточных (или недостающих) электронов удобно выбрать и в качестве меры ОСС. Так, например, в случае бинарного кристалла MX , величина $N_e = z_1 N_1 - z_2 N_2$ (z_1 и z_2 — валентности металла M и неметалла X) определяет разность концентраций катионов и анионов, измеряемую числом элементарных зарядов в единице объема (эквивалентная концентрация, умноженная на число Авогадро). При заданном брутто-составе образца химические потенциалы обоих его компонентов могут быть однозначно связаны с величиной N_e . Поэтому при отсутствии в образце электрического тока выражение для потока

электронов (6) представляется в виде первого уравнения Фика $J_e = -\bar{D} \nabla N_e$ с эффективным КСХД:

$$\bar{D} = t_i \bar{D}_e + t_e \bar{D}_i \quad (7)$$

Здесь $t_i = \sum_k t_k = \kappa / (\kappa + \sigma)$ — суммарное число переноса ионов, $t_e = \sigma / (\kappa + \sigma)$ — число переноса электронов, а величины \bar{D}_e и \bar{D}_i определяются выражениями:

$$\bar{D}_e = \frac{\sigma}{e^2} \frac{d \mu_e}{d N_e}; \quad \bar{D}_i = \sum_k \frac{\kappa_k}{q_k e} \frac{d \mu_k}{d N_e}$$

где μ_e — химический потенциал электронов.

Физический смысл этих величин выясняется при следующем преобразовании. Представим электронную проводимость как сумму проводимостей, обусловленных движением носителей n - и p -типа — электронов проводимости и дырок, $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$, и с помощью соотношения Нернста — Эйнштейна выразим парциальные электропроводности σ_n и σ_p через коэффициенты диффузии электронов проводимости и дырок: $kT\sigma = e^2(nD_n + pD_p)$, где n и p — их объемные концентрации. Парциальные электропроводности κ_k ионов k -го сорта также выразим через их коэффициенты диффузии: $kT\kappa_k = q_k^2 N_k D_k$. Учитывая очевидное соотношение $\mu_e = \mu_n = -\mu_p$, где μ_n и μ_p — химические потенциалы электронов проводимости и дырок, а также определения (4) и (5), получаем уравнения:

$$\bar{D}_e = \frac{d n}{d N_e} \bar{D}_n - \frac{d p}{d N_e} \bar{D}_p; \quad \bar{D}_i = \sum_k \frac{q_k}{e} \frac{d N_k}{d N_e} \bar{D}_k \quad (8)$$

Отсюда видно, что \bar{D}_e есть эффективное значение КХД электронов, усредненное по носителям n - и p -типа. Весовые множители dN/dN_e и $-dp/dN_e$, с которыми входят в (8) значения ИКХД электронных носителей \bar{D}_n и \bar{D}_p , определяют доли электронов проводимости и дырок в общем градиенте ОСС. Аналогичный смысл имеют множители $(q_k/e)dN_k/dN_e$ при ИКХД ионов \bar{D}_k , так что \bar{D}_i есть эффективное значение КХД ионов, усредненное по всем их сортам.

Уравнение, подобное (7), было впервые выведено в [10] применительно к сопряженной диффузии катионов и анионных вакансий в структурно-разупорядоченном твердом электролите. Поскольку авторы работы [10] использовали соотношения термодинамики идеальных растворов, их уравнение содержало вместо индивидуальных коэффициентов химической диффузии \bar{D}_k обычные коэффициенты диффузии соответствующих частиц D_k . Более строгий вывод уравнения (7) с учетом термодинамических факторов был выполнен автором данного обзора для случая сопряженной диффузии двух произвольных сортов заряженных частиц [1].

Примечательной чертой выражения (7) является тесная связь между электрическими (t) и диффузионными (\bar{D}) характеристиками ионов и электронов, обусловленная самосогласованным характером электрохимического поля в диффузионной зоне. В общем случае эта связь не позволяет выделить в (7) отдельно слагаемые, обусловленные электрическим и химическим полями. Такое разделение становится возможным только в предельных случаях при $t \rightarrow 0$ или $t_e \rightarrow 0$, которые рассмотрены ниже (см. с. 920).

Уравнение (7) удобно использовать при статистическом вычислении КСХД, когда термодинамические факторы ионов и электронов определяются конкретными микроскопическими моделями разупорядоченности кристалла. При феноменологическом же подходе эти факторы остаются неопределенными, поскольку химические потенциалы ионов и электронов не поддаются прямому измерению по отдельности. Поэтому в рамках феноменологической теории целесообразно перейти к хими-

ческим потенциалам нейтральных компонентов A_k соответствующих k -ионам, с помощью очевидного соотношения:

$$\mu_{A_k} = \mu_k + \frac{q_k}{e} \mu_e$$

При этом из (6) вытекает достаточно простая и вместе с тем общая формула для эффективного КСХД:

$$\tilde{D} = \sum_k \frac{q_k d N_k}{e d N_e} \tilde{D}_{ke} \quad (9)$$

Как и в выражении (8) для \tilde{D}_i , здесь суммирование ведется по всем сортам ионов. Парциальные величины \tilde{D}_{ke} имеют смысл КСХД ионов k -сорта и электронов и выражаются либо через парциальные проводимости k -ионов и электронов:

$$\tilde{D}_{ke} = \frac{\varkappa_k \sigma}{q_k^2 (\varkappa_k + \sigma)} \frac{d \mu_{A_k}}{d N_k} \quad (10)$$

либо через число переноса электронов и макроскопические коэффициенты диффузии k -ионов:

$$\tilde{D}_{ke} = t_e D_k \frac{d \ln a_{A_k}}{d \ln N_k} \quad (11)$$

4. Ионы одного сорта

В простейшем случае наличия одного сорта подвижных ионов, когда концентрации всех остальных ионов остаются постоянными, условие электронейтральности имеет вид $eN_e = q_k \Delta N_k$, где ΔN_k — избыточное содержание подвижных ионов по сравнению со стехиометрическим составом. В этом случае выражение (9) принимает простой вид $\tilde{D} = D_{ke}$, из чего вытекает два важных следствия.

Во-первых, при одном сорте подвижных ионов КСХД согласно (10) выражается через величины, поддающиеся прямому определению из независимых экспериментов, что открывает возможность строгого сравнения феноменологической теории с экспериментом. Вывод формулы (10) для рассматриваемого случая принадлежит автору работы [11], применившему ее для расчета переноса заряда в нестехиометрических соединениях типа сульфида серебра, в которых носителями заряда являются электроны и катионы.

Во-вторых, при одном сорте подвижных ионов выражение (11) для КСХД ионов и электронов отличается от выражений (4) и (5) для ИКХД нейтральных атомов A_k лишь множителем t_e и переходит в него при $t_e \approx 1$, т. е. при преобладающей электронной проводимости, $\sigma \gg n$. В этом случае сопряженная диффузия ионов одного знака и электронов формально эквивалентна диффузии соответствующих атомов. Этот вывод вполне понятен. Действительно, при $\sigma \gg n$ электроны практически находятся в равновесных условиях и могут без затруднений компенсировать перенос заряда малоподвижными ионами. Поэтому диффузионные прыжки ионов приводят к тому же перемещению вещества, что и прыжки нейтральных атомов, и диффузию в электронных проводниках можно с равным успехом описывать движением как атомов, так и ионов в подвижной электронной среде. Это обстоятельство имеет большое значение для феноменологической теории диффузии в твердых телах с промежуточным ионно-ковалентным характером связи, например, в полупроводниковых соединениях типа $A^{III}B^V$, где точный атомный механизм диффузии чаще всего неизвестен.

5. Ионы двух сортов в бинарном соединении

Рассмотрим теперь более сложный случай — кристалл бинарного ионного соединения MX_r , в котором подвижны оба сорта ионов. Поменяя параметры катионов и анионов индексами 1 и 2 соответственно, имеем $q_1=z_1e$, $q_2=-z_2e$. При не слишком больших ОСС $r=N_2/N_1 \approx z_1/z_2$, поэтому для химических потенциалов компонентов можно записать соотношение Гиббса — Дюгема в форме $z_2d\mu_M + z_1d\mu_X = 0$. Тогда, подставляя (10) в (9), получаем следующее выражение:

$$\tilde{D} = -\frac{x\sigma}{z_1e^2(x+\sigma)} \frac{d\mu_M}{dN_e} = -\frac{x\sigma}{z_2e^2(x+\sigma)} \frac{d\mu_X}{dN_e} \quad (12)$$

Подстановка (11) в (9) приводит к эквивалентным соотношениям:

$$\tilde{D} = t_e N_1 (z_1 D_1 + z_2 D_2) \frac{d \ln a_M}{d N_e} = -t_e N_2 (z_1 D_1 + z_2 D_2) \frac{d \ln a_X}{d N_e} \quad (13)$$

Выражения (12) и (13) аналогичны известным формулам Вагнера [7], выведенным им при разработке теории окисления металлов¹. Как и формулы (9)–(11), они содержат в качестве переменных абсолютные концентрации подвижных компонентов — числа частиц в единице объема.

Наряду с приведенными соотношениями, в литературе иногда используют выражение для \tilde{D} , включающее относительные концентрации — атомные доли компонентов $c_1=N_1/(N_1+N_2)$, $c_2=N_2/(N_1+N_2)$. В этих переменных соотношения (13) принимают простой вид:

$$\tilde{D} = c_2 \tilde{D}'_{1e} + c_1 \tilde{D}'_{2e} \quad (14)$$

$$\tilde{D}'_{1e} = t_e D_1 \frac{d \ln a_M}{d \ln c_1}; \quad \tilde{D}'_{2e} = t_e D_2 \frac{d \ln a_X}{d \ln c_2}. \quad (15)$$

Выражение (14) формально совпадает с уравнением Даркена [9] для бинарных металлических сплавов (точнее говоря, для атомных твердых растворов замещения, см. также [2], с. 248). Однако парциальные коэффициенты \tilde{D}'_{1e} и \tilde{D}'_{2e} , соответствующие сопряженной диффузии катионов и электронов или анионов и электронов, даже при $t_e \approx 1$ отличаются от ИКХД нейтральных атомов (4), (5) и от КСХД (11) при диффузии ионов одного знака и электронов, так как в рассматриваемом случае катионы и анионы размещены в разных подрешетках и $N_1+N_2=const$, следовательно, $d \ln c_k \neq d \ln N_k$.

Все приведенные выше уравнения получены через привлечения каких-либо модельных представлений о микроскопической структуре и механизмах переноса в твердых телах. Поэтому они носят феноменологический характер и могут применяться, в принципе, к кристаллам с любыми типами разупорядоченности и химической связи. При этом коэффициенты диффузии компонентов D_k и термодинамические факторы F_k играют роль феноменологических параметров, подлежащих либо экспериментальному определению, либо вычислению на основе микроскопической теории. Дальнейшее изложение посвящено решению последней задачи в рамках статистико-термодинамической теории разупорядоченности кристаллических тел [2].

III. КОЭФФИЦИЕНТ ХИМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ДОМИНИРУЮЩЕЙ ИОННОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ

Ниже мы будем рассматривать кристаллы с доминирующей ионной разупорядоченностью — либо со структурной, когда классические ионы распределены по большому числу позиций, либо с точечными ионными дефектами, эффективные заряды которых отвечают состоянию полной

¹ Во второй части работы Вагнера [7], выражавшего концентрации в эквивалентах на единицу объема, в знаменателе формулы (23 с) упущен множитель z_1 .

ионизации. Во всех случаях мы будем пренебрегать возможностью захвата электронов или дырок какими-либо донорными или акцепторными центрами. Тогда все избыточные валентные электроны будут находиться в зоне проводимости, а недостающие (дырки) — в валентной зоне, и величина ОСС определится как разность объемных концентраций электронов проводимости и дырок:

$$N_e = n - p \quad (16)$$

Активности электронов проводимости и дырок a_n и a_p связаны, согласно закону действующих масс, уравнением:

$$\ln a_n + \ln a_p = 2 \ln K_i \quad (17)$$

отвечающим реакции собственной ионизации кристалла, где K_i — константа равновесия реакции. Дифференцируя (16) и (17) по N_e и подставляя производные dn/dN_e и dp/dN_e в (8) с учетом определения термодинамических факторов и электронов проводимости $F_n = d \ln a_n / d \ln n$ и аналогичного для дырок, находим:

$$\tilde{D}_e = \frac{n D_n + p D_p}{n/F_n + p/F_p} \quad (18)$$

Отсюда видно, что при преобладании одного типа электронных носителей значение КХД электронов \tilde{D}_e совпадает с ИКХД этих носителей, т. е. с D_n при $n/F_n \gg p/F_p$ и с D_p при $p/F_p \gg n/F_n$.

Зависимость \tilde{D}_e от степени ОСС в области сравнимых концентраций электронов и дырок легко определить, полагая, что в этой области вырождение электронов отсутствует вследствие малости n и p . Тогда уравнение (17) принимает простой вид

$$np = K_i^2 \quad (19)$$

соответствующий статистике Больцмана, и решение системы уравнений (16) и (19) с последующей подстановкой в (8) дает следующий результат:

$$D_e = \frac{1}{2} [\tilde{D}_n + \tilde{D}_p + (\tilde{D}_n - \tilde{D}_p) N_e (N_e^2 + 4K_i^2)^{-1/2}] \quad (20)$$

Параметры D_n , D_p и F_n , F_p для электронов и дырок определяются на основе данных по электрофизическим свойствам кристалла. Так, коэффициент хаотической диффузии электронов проводимости связан с их подвижностью u_n соотношением Эйнштейна $eD_n = kT u_n$, а термодинамический фактор равен отношению интегралов Ферми — Дирака порядков $^{1/2}$ и $-^{1/2}$ [12]:

$$F_n = \frac{\Phi_{1/2}(\eta)}{\Phi_{-1/2}(\eta)}; \quad \Phi_j(\eta) = \frac{1}{j!} \int_0^\infty \frac{x^j dx}{\exp(x - \eta) + 1} \quad (21)$$

где $\eta = (\mu_n - E_c)/kT$ — приведенная энергия Ферми, E_c — энергия дна зоны проводимости. Аналогичные соотношения имеют место и для дырок.

Поскольку значение $\Phi_{1/2}(\eta)$ равно отношению концентрации электронных дефектов (n или p) к эффективной плотности состояний в соответствующей зоне $N^* = 2(2\pi m^* kT)^{3/2} h^{-3}$ (где m^* — эффективная масса электрона в зоне проводимости; h — постоянная Планка), соотношение (21) позволяет непосредственно рассчитать термодинамический фактор F_n (или F_p) как функцию относительной концентрации носителей n/N^* или (p/N^*) . Результат такого расчета, выполненного с помощью таблиц интегралов Ферми — Дирака [13], представлен на рис. 1 для электронов проводимости; для дырок результат аналогичен. Как видно из этого графика, электронный газ можно считать практически невырожденным при $n < 0,1 N^*$, где $F_n \approx 1$. При сильном вырождении, $n > 10 N^*$, термодинамический фактор в хорошем приближении определяется формулой $F_n = (\pi/6)^{1/3} (n/N^*)^{2/3}$.

Установим еще несколько полезных соотношений между электронной проводимостью, термодинамическими факторами и КХД электронов. Введем вспомогательную величину — средний макроскопический коэффициент диффузии электронных носителей

$$D_e = \frac{nD_n + pD_p}{n + p} = \frac{kT\sigma}{e^2(n + p)} \quad (22)$$

и определим эффективный термодинамический фактор электронов с помощью соотношения $\tilde{D}_e = F_e D_e$. Сравнение последнего равенства с (18) дает выражение:

$$F_e = \frac{n + p}{n/F_n + p/F_p} \quad (23)$$

Отсюда видно, что величина F_e равна единице при отсутствии вырождения и F_n или F_p при вырождении (соответственно при $n/F_n \gg p/F_p$ и $p/F_p \gg n/F_n$). Выражая в (22) D_e через \tilde{D}_e , получаем:

$$\sigma = \frac{e^2(n + p)\tilde{D}_e}{kTF_e} \quad (24)$$

1. Структурная разупорядоченность

В настоящее время синтезировано уже свыше трехсот твердофазных соединений, относящихся к сравнительно новому классу кристаллических структур со свойствами, которые еще недавно казались уникальными.

Их отличительной чертой является структурная разупорядоченность одного из компонентов (карионов серебра, меди или щелочного металла, а в некоторых галогенидах щелочноземельных или редкоземельных элементов при высоких температурах — анионов галогена), статистически распределенного по большому числу позиций, в несколько раз превышающему число ионов [1, 14–18]. В результате разупорядоченный компонент уподобляется ионной жидкости, т. е. его транспортные свойства подобны свойствам растворов или расплавленных

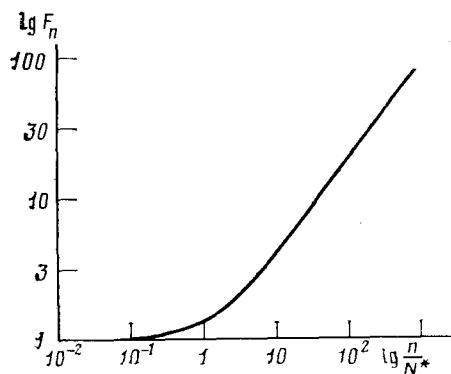


Рис. 1. Зависимость термодинамического фактора электронов проводимости от их концентрации

электролитов. Электропроводность таких соединений уже при комнатной температуре составляет $10^{-2} - 10^{-1}$ Ом $^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, причем вследствие высокой степени разупорядоченности подрешетки лишь одного из компонентов электропроводность кристалла униполярна. У лучших твердых электролитов со структурной разупорядоченностью, называемых также суперионными проводниками, электронная составляющая проводимости ничтожна [19, 20]. В то же время существует ряд структурно-разупорядоченных соединений, которые обладают наряду с ионной также значительной электронной составляющей проводимости, обусловленной отклонениями их состава от стехиометрического [21, 22].

Вследствие униполярной ионной проводимости структурно-разупорядоченных фаз эффективный КХД ионов в них совпадает с ИКХД разупорядоченного k -компонентного. Последний же, согласно статистической теории диффузии в твердых телах ([2], с. 243), не зависит от концентрации каких-либо частиц и определяется выражением

$$\tilde{D}_k = \tilde{D}_k = \frac{D_k}{[V_k]} = v r_0^2 \exp\left(-\frac{U_k}{kT}\right) \quad (25)$$

где $[V_k]$ — доля вакантных позиций в k -подрешетке, v — частота коле-

баний ионов, r_0 — длина элементарного прыжка, U_k — высота потенциального барьера, разделяющего соседние позиции².

Формула (25) отражает следующее существенное обстоятельство: если k -подрешетка содержит ионы только одного сорта и вакансии, то ИКХД этих ионов имеет такое же значение, как и в системах с неограниченным свободным объемом ($[V_k] \rightarrow 1$), которые описываются теорией диффузии Эйнштейна. Этот результат важен; он показывает, что увеличение коэффициента химической диффузии за счет роста термодинамического фактора происходит точно до верхнего предела (25), определяемого теорией Эйнштейна.

Приступим к обсуждению КСХД ионов и электронов, определяющейся феноменологическим уравнением (7). Пользуясь соотношениями (3) и (25), выразим ионную проводимость через КХД ионов: $kT_k = q_k^2 N_k [V_k] \tilde{D}_i$. Учитывая также (24), по формуле (7) при $[V_k] \approx 1$ находим:

$$\tilde{D} = \frac{z_k^2 N_k F_e + (n + p)}{z_k^2 N_k F_e \tilde{D}_i + (n + p) \tilde{D}_e} \tilde{D}_i \tilde{D}_e \quad (26)$$

При не слишком больших ОСС, когда $n + p \ll N_k$, вторым слагаемым в числителе (26) можно пренебречь. Это равносильно тому, что мы пренебрегаем вторым членом феноменологического выражения (7), записывая его в упрощенном виде:

$$\tilde{D} = t_i \tilde{D}_e \quad (27)$$

Мы получили выражения (26) и (27) для кристалла, содержащего в структурно-разупорядоченной подрешетке ионы одного сорта k . Нетрудно убедиться в том, что проведенная выше оценка величины второго слагаемого в (7), по крайней мере в качественном отношении, будет справедлива и для твердых растворов, содержащих в разупорядоченной подрешетке ионы двух или более сортов [23]. В этом случае под t_i в формуле (27) следует понимать суммарное число переноса ионов.

Малость второго слагаемого в (7) по сравнению с первым имеет определенную физическую природу, связанную с высокой концентрацией вакантных позиций N_v в структурно-разупорядоченных кристаллах. Поскольку $N_v \sim N_k \gg |N_e|$, в большинстве случаев реально достижимые относительные изменения концентраций как ионов, так и вакантных позиций остаются пренебрежимо малыми по сравнению с относительными изменениями концентраций электронов. Благодаря такому соотношению собственно диффузионный поток ионов в структурно-разупорядоченных соединениях пренебрежимо мал, и ионы движутся практически только под действием внутреннего электрического поля. Последнее направлено так, что уменьшает поток электронов до величины, составляющей долю t_i от величины их собственно диффузионного потока.

Поскольку подвижности, а следовательно, и коэффициенты диффузии электронов проводимости и дырок в твердых телах чаще всего имеют один и тот же порядок величины, зависимость \tilde{D}_e от степени нестехиометричности (рис. 1) является сравнительно слабой. Поэтому, согласно (27), характер зависимости \tilde{D} от N_e определяется в основном изменением числа переноса ионов. Соответствующие кривые имеют максимум вблизи стехиометрического состава (при $D_n = D_p$ — при точно стехиометрическом составе) и монотонно спадают в обе стороны от максимума.

2. Полностью ионизованные точечные дефекты

Рассмотрим бинарный ионный кристалл, в котором при стехиометрическом составе преобладают парные комбинации точечных ионных

² Нетрудно убедиться в том, что формула (25) остается справедливой и в том случае, когда вследствие тесного расположения разрешенных позиций каждый ион блокирует $s > 1$ позиций, так что доля вакантных позиций равна $1 - sN_k/N_L$, где N_L — общее число разрешенных позиций.

дефектов: Френкеля, Шоттки или примесные атомы с эффективными зарядами, отвечающими их полной ионизации. В этом случае эффективные заряды дефектов определяются валентностями соответствующих компонентов и равны $[1, 2, 24] + z_1e$ и $-z_2e$ для междуузельных катионов и анионов, $-z_1e$ и $+z_2e$ — для катионных и анионных вакансий и $\Delta q_i = q_i - q_k$ — для примесных центров, образованных замещением k -иона ионом примеси f . Классическими примерами кристаллов с примесной разупорядоченностью являются твердые растворы $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$ ($\nabla q_f = +e$, компенсирующие дефекты — катионные вакансы), $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ ($\Delta q_f = -2e$) и $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ($\Delta q_f = -e$, компенсирующие дефекты — анионные вакансы).

В общем случае ионная проводимость бинарного соединения, как чистого, так и примесного, может быть обусловлена междуузельными катионами и анионами, а также катионными и анионными вакансиями. Поэтому ионная проводимость k -компоненты выражается, согласно соотношению Нернста — Эйнштейна, через коэффициенты диффузии этих дефектов:

$$kT\chi_k = q_k^2 (N_{ki}D_{ki} + N_{vk}D_{vk}) \quad (28)$$

где индексы ki и Vk относятся к междуузельным ионам k и вакансиям в k -подрешетке. В соответствии с микроскопической моделью переноса дефектов их коэффициенты диффузии определяются выражениями вида (25): $D = v r_0^2 \exp(-U/kT)$, и в приближении невзаимодействующих дефектов не зависят от их концентраций, а следовательно, и от величины ОСС. С другой стороны, в рамках феноменологического описания диффузии ионная проводимость бинарного соединения выражается через макроскопический коэффициент диффузии ионов D_k , $kT\chi_k = q_k^2 N_k D_k$. Сопоставление этого соотношения с (28) приводит к известному выражению для D_k через микроскопические характеристики системы:

$$N_k D_k = N_{ki} D_{ki} + N_{vk} D_{vk} \quad (29)$$

Далее, если в кристалле существует локальное равновесие между точечными ионными дефектами, то их концентрации связаны между собой выражениями для химических потенциалов ионов (при не слишком высоких концентрациях):

$$\mu_k = \mu_{ki}^0 + kT \ln N_{ki} = -\mu_{vk}^0 - kT \ln N_{vk} \quad (30)$$

где μ_{ki}^0 и μ_{vk}^0 — стандартные значения химических потенциалов ионов и вакансий в k -подрешетке. При этом в силу соотношения Гиббса — Дюгема справедливо равенство:

$$z_2 \mu_1 + z_1 \mu_2 = 0 \quad (31)$$

Кроме того, концентрации дефектов связаны условием электронейтральности кристалла:

$$N_e = z_1 (N_{Mi} - N_{Vm}) + z_2 (N_{VX} - N_{Xi}) + (\Delta q_f/e) N_f \quad (32)$$

где N_f — постоянная объемная концентрация примесных ионов.

Дифференцируя (30) — (32) по N_e и подставляя производные в (8) при учете (29), получаем выражение для усредненного КХД ионов:

$$\tilde{D}_i = \frac{z_1^2 (N_{Mi} D_{Mi} + N_{Vm} D_{Vm}) + z_2^2 (N_{Xi} D_{Xi} + N_{VX} D_{VX})}{z_1^2 (N_{Mi} + N_{Vm}) + z_2^2 (N_{Xi} + N_{VX})} \quad (33)$$

Здесь суммирование выполнено по основным катионам и анионам, а вклад примесных ионов в перенос считается пренебрежимо малым.

Строгую зависимость \tilde{D}_i от величины ОСС можно получить, разрешая относительно концентрации дефектов одно из уравнений закона действующих масс (30) и (31), которое отвечает доминирующей разупорядоченности, совместно с упрощенным условием электронейтральности (32). Нетрудно видеть, что в случае собственных ионных дефектов (Френкеля или Шоттки) решения аналогичны формуле (20) для КХД электронов при отсутствии вырождения, а соответствующие гра-

фики зависимости \tilde{D}_i от N_e подобны изображенным на рис. 1. В частности, при больших ОСС, когда доминирует один сорт ионных дефектов, кривые для \tilde{D}_i асимптотически приближаются к значению коэффициента диффузии этого дефекта: D_{Mi}^i или D_{VX} при избытке металла и D_{Xi} или D_{VX} при избытке неметалла.

В случае примесной разупорядоченности избыточный заряд примеси компенсируется одним определенным сортом собственных ионных дефектов. Поэтому, согласно (8) \tilde{D}_i совпадает с ИКХД соответствующих ионов D_k и, согласно (33), имеет постоянное значение, равное коэффициенту диффузии компенсирующего дефекта, D_{ki} или D_{vk} , в широком интервале изменения N_e .

Сравнение полученных результатов с (29) показывает, что при переносе точечными дефектами значения КХД ионов значительно, обычно на несколько порядков, превышают соответствующие значения их макроскопических коэффициентов диффузии (самодиффузии). Здесь еще более отчетливо, чем при структурной разупорядоченности, проявляется ускоряющее влияние термодинамических факторов, которые увеличивают \tilde{D} вплоть до эйнштейновских значений D_{ki} или D_{vk} .

Сравнивая формулы (28) и (33), получаем также связь между ионной проводимостью бинарного кристалла и КХД ионов:

$$kT\chi = e^2 [z_1^2 (N_{Mi} + N_{VM}) + z_2^2 (N_{Xi} + N_{VX})] \tilde{D}_i \quad (34)$$

Это соотношение вместе с (24) позволяет выразить числа переноса ионов и электронов через соответствующие КХД и определить КСХД ионов и электронов согласно формуле (7):

$$\tilde{D} = \frac{[z_1^2 (N_{Mi} + N_{VM}) + z_2^2 (N_{Xi} + N_{VX})] F_e + (n + p)}{[z_1^2 (N_{Mi} + N_{VM}) + z_2^2 (N_{Xi} + N_{VX})] F_e \tilde{D}_e + (n + p) \tilde{D}_e} \tilde{D}_i \tilde{D}_e \quad (35)$$

Особый интерес представляют случаи не очень высоких ОСС, когда членом $n+p$ в числителе (35) можно пренебречь по сравнению с концентрациями ионных дефектов. Получающиеся при этом решения будут подробно проанализированы в следующем разделе; здесь же достаточно отметить, что указанное упрощение равносильно записи феноменологического уравнения (7) в сокращенной форме (27). Физический смысл такого упрощения тот же, что и в случае структурной разупорядоченности: градиенты химических потенциалов ионов пренебрежимо малы по сравнению с таковыми для электронов, и ионы движутся практически только под действием электрического поля.

IV. КОЭФФИЦИЕНТ СОПРЯЖЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ ИОНОВ И ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛАХ С РАЗЛИЧНОЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ

1. Разупорядоченность Вагнера. Нейтральные дефекты

Разупорядоченностью Вагнера мы будем называть комбинированную ионно-электронную разупорядоченность, при которой условие электронейтральности имеет одну из следующих упрощенных форм:

$$n = \xi N_{Mi}^{\xi+}; n = \xi N_{VX}^{\xi+}; p = \xi N_{Xi}^{\xi-}; p = \xi N_{VM}^{\xi-} \quad (36)$$

Здесь эффективный заряд доминирующего ионного дефекта ξ может принимать любое целочисленное значение от единицы до величины, равной валентности соответствующего компонента z_k . Частный случай вагнеровской разупорядоченности, отвечающий полной ионизации дефектов $\xi=z_k$, удовлетворяет формализму, развитому в предыдущем разделе, и может быть описан с помощью выражения (35). Ниже мы обсудим случаи произвольной степени ионизации дефектов $\xi \leq z_k$, включая и случай преобладающих нейтральных дефектов³.

³ Хотя диффузия нейтральных дефектов не сопряжена с раздельным движением электронов, используемый здесь формализм остается справедливым и для нее, если в уравнении Вагнера (2) положить $q_k=0$.

Рассмотрим снова бинарное соединение MX_e ; будем считать, что в самом общем случае оно содержит междуузельные катионы и анионы, а также катионные и анионные вакансии с произвольными целочисленными эффективными зарядами ξ от 0 (нейтральные дефекты) до z_i (полностью ионизованные дефекты). Считая концентрацию примеси непренебрежимо малой, запишем условие электронейтральности в виде:

$$N_e = z_1 \sum_{\xi=0}^{z_1} (N_{Mi}^{\xi+} - N_{VM}^{\xi-}) + z_2 \sum_{\xi=0}^{z_2} (N_{VX}^{\xi+} - N_{Xi}^{\xi-}) \quad (37)$$

В соответствии с последним равенством, общий поток электронов, избыточных по сравнению со стехиометрическим составом, будет описываться выражением:

$$J_e = z_1 \sum_{\xi=0}^{z_1} (J_{Mi}^{\xi+} - J_{VM}^{\xi-}) - z_2 \sum_{\xi=0}^{z_2} (J_{Xi}^{\xi-} - J_{VX}^{\xi+}) \quad (38)$$

Согласно уравнению Вагнера (2), потоки дефектов пропорциональны градиентам их электрохимических потенциалов, причем химические потенциалы дефектов связаны с химическими потенциалами атомов и электронов очевидными соотношениями:

$$\begin{aligned} \mu_{Mi}^{\xi+} &= \mu_M - \xi \mu_e; \quad \mu_{VM}^{\xi-} = -\mu_M + \xi \mu_e; \\ \mu_{Xi}^{\xi-} &= \mu_X + \xi \mu_e; \quad \mu_{VX}^{\xi+} = -\mu_X - \xi \mu_e \end{aligned} \quad (39)$$

Далее, в случае вагнеровской разупорядоченности, в соответствии с (36), концентрации электронных и ионных носителей в кристалле сравнимы между собой. Поскольку же подвижность электронов проводимости и дырок, как правило, на несколько порядков превышает подвижность междуузельных ионов и вакансий, такие кристаллы всегда обладают преимущественно электронной проводимостью. На этом основании мы положим $\sigma \gg \kappa$. Тогда градиент электрического поля $\nabla \varphi$ определяется из условия постоянства электрохимического потенциала электронов, $\nabla \varphi = \nabla \mu_e/e$, и из (38) получаем:

$$\begin{aligned} kT J_e = - & \left[z_1 \sum_{\xi=0}^{z_1} (N_{Mi}^{\xi+} D_{Mi}^{\xi+} + N_{VM}^{\xi-} D_{VM}^{\xi-}) \frac{d \mu_M}{d N_e} - \right. \\ & \left. - z_2 \sum_{\xi=0}^{z_2} (N_{Xi}^{\xi-} D_{Xi}^{\xi-} + N_{VX}^{\xi+} D_{VX}^{\xi+}) \frac{d \mu_X}{d N_e} \right] \Delta N_e \end{aligned} \quad (40)$$

Коэффициент при ΔN_e есть КСХД ионов и электронов, D , умноженный на kT . Учитывая соотношение Гиббса—Дюгема в форме

$$d \mu_M = -\frac{z_1}{z_2} d \mu_X = -\frac{z_1 kT}{2 z_2} d \ln p_X, \quad (41)$$

где p_X — парциальное давление неметалла в окружающей среде, получаем следующее выражение для D :

$$\begin{aligned} D = - & \left[z_1^2 \sum_{\xi=0}^{z_1} (N_{Mi}^{\xi+} D_{Mi}^{\xi+} + N_{VM}^{\xi-} D_{VM}^{\xi-}) + \right. \\ & \left. + z_2^2 \sum_{\xi=0}^{z_2} (N_{Xi}^{\xi-} D_{Xi}^{\xi-} + N_{VX}^{\xi+} D_{VX}^{\xi+}) \right] \frac{1}{2 z_2} \frac{d \ln p_X}{d N_e} \end{aligned} \quad (42)$$

Выражение (42) является обобщением формулы, которую получили авторы работы [26] для оксидов двухвалентных металлов с разупорядоченностью Вагнера, включающей междуузельные катионы или катионные вакансии с произвольными степенями ионизации.

Обратную величину производной в формуле (42) с учетом соотношения (37) представим в виде:

$$\frac{d N_e}{d \ln p_{X_2}} = z_1 \sum_{\zeta=0}^{z_1} \left(N_{Mi}^{\zeta+} \frac{d \ln N_{Mi}^{\zeta+}}{d \ln p_{X_2}} - N_{VM}^{\zeta-} \frac{d \ln N_{VM}^{\zeta-}}{d \ln p_{X_2}} \right) + \\ + z_2 \sum_{\zeta=0}^{z_2} \left(N_{VX}^{\zeta+} \frac{d \ln N_{VX}^{\zeta+}}{d \ln p_{X_2}} - N_{Xi}^{\zeta-} \frac{d \ln N_{Xi}^{\zeta-}}{d \ln p_{X_2}} \right)$$

При вагнеровской разупорядоченности концентрации всех дефектов являются степенными функциями парциального давления неметаллического компонента X_2 : значения N_{VM} , N_{Xi} пропорциональны $p_{X_2}^{1/m}$, а N_{Mi} , N_{VX} пропорциональны $p_{X_2}^{-1/m}$. Значения параметра m легко рассчитываются методом Крегера – Винка [27] при заданной упрощенной форме условия электронейтральности, а для доминирующих дефектов поддаются непосредственному экспериментальному определению [28]. С учетом этой зависимости окончательно получаем

$$\tilde{D} = \frac{z_1^2 \sum_{\zeta=0}^{z_1} (N_{Mi}^{\zeta+} D_{Mi}^{\zeta+} + N_{VM}^{\zeta-} D_{VM}^{\zeta-}) + z_2^2 \sum_{\zeta=0}^{z_2} (N_{Xi}^{\zeta-} D_{Xi}^{\zeta-} + N_{VX}^{\zeta+} D_{VX}^{\zeta+})}{2z_1 z_2 \sum_{\zeta=0}^{z_1} (N_{Mi}^{\zeta+}/m_{Mi}^{\zeta+} + N_{VM}^{\zeta-}/m_{VM}^{\zeta-}) + 2z_2 \sum_{\zeta=0}^{z_2} (N_{Xi}^{\zeta-}/m_{Xi}^{\zeta-} + N_{VX}^{\zeta+}/m_{VX}^{\zeta+})} \quad (43)$$

Частный случай этой формулы получен нами ранее при описании со-пряженной диффузии ионов кислорода и электронов в оксидных соединениях ванадия [29].

2. Электронная разупорядоченность

При доминирующей электронной разупорядоченности собственного типа, когда концентрации электронов и дырок равны между собой и совпадают с константой ионизации $K_i - n \approx p \approx k_i$, или примесного типа, когда концентрация электронов равна концентрации доноров $N_d - n \approx N_d^+$ или концентрация дырок равна концентрации акцепторов $N_a - p = N_a$. Содержащиеся в этих формулах концентрации дефектов могут быть рассчитаны для каждого конкретного типа разупорядоченности, доминирующей при стехиометрическом составе. Соответствующие выражения для КСХД, справедливые в широком интервале концентраций дефектов, будут включать лишь величину отклонения от стехиометрического состава N_e , а также некоторые из набора констант равновесия: константу собственной ионизации K_i ; константы образования дефектов: Френкеля – K_f , антифренкелевых K_{af} и Шоттки – K_s либо концентрацию примеси N_i . В качестве примера можно указать работу [30], где рассчитан КСХД ионов и электронов в 1–1-валентном ионном кристалле с дефектами Шоттки и преобладающей электронной проводимостью, соответствующей невырожденному состоянию.

Мы не будем выписывать здесь точные выражения для $\tilde{D} = \tilde{D}(N_e)$ ввиду их громоздкости, а ограничимся анализом упрощенных решений, к которым сводятся полученные выше выражения в некоторых интересных для практического применения предельных случаях. Все эти выражения разбиваются на две группы, в зависимости от преобладающего типа проводимости кристалла.

a) Преобладающая ионная проводимость ($\kappa \gg \sigma$, $t_i \approx 1$)

Этот случай реализуется в твердых электролитах внутри электролитической области [1], где ОСС сравнительно невелики и в числителях выражений (26) и (35) можно пренебречь концентрацией электронных носителей ($n+p$) по сравнению с концентрациями ионных. При этом как для структурно-разупорядоченных соединений, так и для кри-

сталлов с точечными дефектами, собственными или примесными, из (27) вытекает соотношение $\tilde{D} \approx D_e$. С точки зрения физики это означает, что электроны движутся только под действием градиента их химического потенциала; ионы же, напротив, имеют практически постоянные химические потенциалы и движутся только под действием электрического поля.

Полученный результат аналогичен хорошо известному в электрохимии растворов для диффузии заряженных частиц, присутствующих в малой концентрации в фоновом электролите [7, 31]. В рассматриваемом случае такими частицами являются электроны проводимости или дырки, а разупорядоченные ионы образуют проводящий фон, который полностью экранирует влияние электрического поля. Это обстоятельство широко используется при исследовании электронного переноса в твердых электролитах, в частности, при экспериментальном определении подвижностей электронов и дырок [20, 32, 33].

б) Преобладающая электронная проводимость ($\sigma \gg \kappa$; $t_e \approx 1$)

Рассмотрим сначала кристаллы со структурной разупорядоченностью и с полностью ионизованными точечными дефектами при не слишком высоких ОСС, когда в числителях выражений (26) и (35) можно пренебречь слагаемым $n+p$, а в знаменателях, в силу $\sigma \gg \kappa$, первыми слагаемыми, включающими D_i . Дальнейшие упрощения возможны в следующих предельных случаях.

I. *Малые ОСС.* При составах, близких к стехиометрическому, когда $|N_e| \ll K_i$, концентрации электронов проводимости и дырок приблизительно одинаковы и равны константе собственной ионизации K_i ; электронно-дырочный газ не вырожден. Концентрации ионных носителей в этой области также приблизительно постоянны и определяются либо кристаллографией соединения (структурная разупорядоченность), либо константами образования доминирующих ионных дефектов K_F , K_{AF} , K_S (собственная ионная разупорядоченность), либо содержанием ионавалентной примеси N_f (примесная ионная разупорядоченность).

В случае структурной разупорядоченности формула (26) для КСХД упрощается до выражения

$$\tilde{D}_k = \frac{z_k^2 N_k}{2K_i} D_k \quad (44)$$

Для различных типов доминирующих точечных дефектов упрощенные выражения могут быть получены из формулы (35). Заменив в них микроскопические коэффициенты диффузии D_{kl} и D_{vk} с помощью (29) на D_k — макроскопические коэффициенты для всех типов доминирующей ионной разупорядоченности — как структурной, так и точечной, при малых ОСС, получаем единую формулу:

$$\tilde{D} = \frac{z_1^2 N_1 D_1 + z_2^2 N_2 D_2}{2K_i} \quad (45)$$

II. *Промежуточные ОСС.* Сюда относятся более высокие степени ОСС, когда $|N_e|$ велико по сравнению с константой собственной ионизации K_i , но мало по сравнению с характерной концентрацией разупорядоченных ионов (N_k в случае структурной разупорядоченности и наибольшая из величин K_F , K_{AF} , K_S либо N_f в случае полностью ионизованных точечных дефектов). В этой области электронные носители представлены практически либо только электронами проводимости, либо только дырками, так что их полная концентрация задана величиной ОСС: $n+p \approx |N_e|$. Концентрации же ионных дефектов имеют те же значения, что и в предыдущем случае. Упрощенные решения для КСХД с учетом (29) могут быть представлены в единой форме, выражающей \tilde{D} через макроскопические коэффициенты диффузии ионов:

$$\tilde{D} = \frac{F_e}{|\delta|} (z_1 D_1 + z_2 D_2) \quad (46)$$

Здесь через δ обозначена относительная величина ОСС: $\delta = N_e/z_1 N_i = -N_e/z_2 N_s$. При отсутствии вырождения электронов $F_e=1$, и (46) переходит в известную формулу Вагнера [7].

Наряду с двумя рассмотренными приближениями, формула (35) допускает еще одну аппроксимацию, соответствующую разупорядоченности Вагнера при полной ионизации дефектов. Решение для такой ситуации представляет собой частный случай решений, рассматриваемых ниже.

III. Большие ОСС. В этой области ОСС сохраняется соотношение $|N_e| \approx n + p$, и кроме того, величина $|N_e|$ превосходит концентрацию точечных ионных дефектов, характерную для стехиометрического состава, т. е. наибольшую из констант K_F , K_{AF} , K_s или N_f . В этом случае доминирующими оказываются либо разупорядоченность Вагнера, характеризуемая одним из условий электронейтральности (36), либо нейтральные дефекты K_i^X или V_h^X (нулевой эффективный заряд принят обозначать косым крестиком X). В обоих случаях величина ОСС определяется выражением (37). Упрощенные выражения для КСХД вытекают непосредственно из формулы (43), если в ее числите и знаменателе оставить по одному слагаемому, отвечающему доминирующему дефектам.

Параметры m для доминирующих дефектов с учетом возможного вырождения электронов легко вычислить путем дифференцирования уравнения (39) по $\ln p_x$, предварительно преобразовав $d\mu_e$ с помощью соотношения $d\ln a_e = F_n d\ln n = -F_p d\ln p$ и учитывая (36) и (41). При этом получаются значения $m_1 = 2z_2(\xi F_e + 1)/z_1$ для доминирующих катионных дефектов $M_i^{\xi+}$ или $V_m^{\xi-}$ и $m_2 = 2(\xi F_e + 1)$ для анионных $X_i^{\xi-}$ или $V_x^{\xi+}$, как заряженных, так и нейтральных. В обоих случаях формула (43) сводится к простым выражениям, а именно, при разупорядочении по Шоттки,

$$\tilde{D}_k = (\xi F_e + 1) D_{ki}$$

в случае примесной вакансационной разупорядоченности:

$$\tilde{D}_k = (\xi F_e + 1) D_{vk}$$

При учете (29) эти решения сводятся к общей формуле:

$$\tilde{D} = \frac{\xi F_e + 1}{|\delta|} D_k \quad (47)$$

Эту формулу при $F_e=1$ получили авторы работы [34]. Добавочная единица в числителе выражения (47) по сравнению с (46) обусловлена тем, что в данном случае ионы движутся не только под действием электрического поля, но и за счет градиента их химического потенциала, связанного с переменной концентрацией дефектов.

Несмотря на формальное подобие выражений (46) и (47), они определяют существенно различную зависимость \tilde{D} от степени ОСС δ . Так, при $F_e=1$ в области II коэффициент D_k имеет постоянное значение и, согласно (46), \tilde{D} обратно пропорционален $|\delta|$; в области III величина D_k прямо пропорциональна $|\delta|$ и, согласно (47), \tilde{D} имеет постоянное значение.

Качественный ход зависимости $\lg \tilde{D}$ от δ изображен на рис. 2 для кристалла с полностью ионизованными дефектами Шоттки, переходящими при больших $|\delta|$ в дефекты Вагнера, при $K_s \gg K_i$, $D_{vm} > D_{vx}$. Максимальное значение $\lg \tilde{D}$ достигается при стехиометрическом составе. На оси абсцисс отмечены характерные значения $\delta = \pm K_s/N_h$, при которых решение II (46) переходит в III (47). Для кристаллов с дефектами Френкеля получаются аналогичные зависимости; для структурной разупорядоченности отличие заключается в том, что упрощенное решение III не реализуется, и горизонтальные участки на графиках зависимости $\lg \tilde{D}$ от δ не достигаются даже при предельно высоких значениях $|\delta|$.

В случае доминирующей электронной разупорядоченности формула (44) также сильно упрощается, если в ее числите и знаменателе оставить по одному слагаемому, отвечающему атомным дефектам с наибольшей концентрацией. При этом получается $\tilde{D} \approx D_{\text{def}}$ – результат, формально совпадающий с решением II для доминирующих нейтральных дефектов с $\xi=0$. Такое совпадение вполне понятно, ибо при доминирующей электронной разупорядоченности градиент химического потенциала электронов пренебрежимо мал. При электронном равновесии это приводит к малости напряженности электрического поля, так что ионные дефекты движутся только под действием градиента собственного химического потенциала.

Особо важной чертой полученных результатов являются очень высокие значения КСХД по сравнению с коэффициентами самодиффузии ионов. Действительно, даже при больших степенях ОСС значения \tilde{D} имеют порядок величины коэффициентов диффузии доминирующих ионных дефектов, а по мере приближения к стехиометрическому составу еще увеличиваются, возрастая обратно пропорционально $|\delta|$ в области умеренных ОСС (область II).

Рис. 2. Зависимость коэффициента сопряженной диффузии D от степени нестехиометричности кристалла с дефектами Шоттки в отсутствие (1) и при наличии (2) вырождения электронов

доминирующих ионных дефектов, а по мере приближения к стехиометрическому составу еще увеличиваются, возрастая обратно пропорционально $|\delta|$ в области умеренных ОСС (область II).

Большое число предельных решений для КСХД сильно затрудняет интерпретацию экспериментальных данных даже в отношении таких фундаментальных характеристик, как эффективная энергия активации. Для кристаллов с точечными ионными дефектами эта величина имеет простой смысл высоты потенциального барьера U для прыжков ионов только в области III. Поскольку в области I значения \tilde{D} могут меняться, в зависимости от чисел переноса ионов, от \tilde{D}_e при $t_i \approx 1$ до $z_k^2 N_k D_k / 2K$, при $t_i \ll 1$, то в этой области эффективная энергия активации имеет неопределенные значения или же вообще теряет смысл. Так, согласно [36], в β -модификации сульфида серебра значение \tilde{D} возрастает с температурой по обычному экспоненциальному закону только в области достаточно больших δ ; при стехиометрическом составе эта зависимость меняется на обратную, обусловленную, по-видимому, уменьшением с температурой подвижности электронных носителей.

V. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ

1. Теоретические принципы

Большинство используемых в настоящее время методов экспериментального определения коэффициентов химической диффузии в твердых телах основано на изучении релаксации концентрационного профиля в диффузационной среде под действием какого-либо внешнего возмущения — скачкообразного изменения потенциала, тока, состава окружающей атмосферы [6, 34]. При этом, как правило, сводят задачу к решению, при соответствующих начальных и граничных условиях, феноменологического уравнения второго закона Фика

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \tilde{D} \operatorname{div} \nabla N \equiv \tilde{D} \nabla^2 N \quad (48)$$

в котором эффективный КХД предполагается не зависящим от концентрации в исследуемом интервале. На основании полученной зависимости концентрации N от координаты x и времени t вычисляют отклик системы на возмущение, т. е. зависимость измеряемой величины (тока, напряжения, веса или электропроводности образца) от времени. Эффективный КХД находят путем сравнения теоретических и экспериментальных результатов.

В рассматриваемом в данном обзоре случае сопряженной химической диффузии поток электронов в нестехиометрическом кристалле описывается выражением

$$J_e = - \frac{t_e}{e} I - \tilde{D} \nabla N_e \quad (49)$$

где первое слагаемое соответствует вкладу этих электронов в плотность электрического тока I , проходящего через образец. Условие материального баланса $\partial N_e / \partial t = -\text{div } J_e$ приводит (49) к дифференциальному уравнению, которое переходит во второе уравнение Фика (48) при постоянных t_e и \tilde{D} . Таким образом, основное приближение задачи сводится к малой степени неоднородности диффузионной среды, при которой относительное изменение N_e или δ мало по сравнению с единицей (так, чтобы кинетические параметры χ , σ , t_i , t_e и \tilde{D} можно было считать постоянными). Это, в свою очередь, требует использования в экспериментах слабых возмущений, стимулирующих диффузионный процесс.

Как показали исследования последнего десятилетия, наиболее удобными и надежными являются электрохимические методы с использованием гальванических ячеек с твердыми электролитами [6, 37–41]. Поэтому в данном обзоре мы уделим им основное внимание.

В электрохимических методах основным элементом измерительной схемы является такая ячейка:

Вспомогательный электрод	Твердый электролит Исследуемый образец Инертный электрод	(50)
-----------------------------	---	------

Твердый электролит должен обладать униполярной ионной проводимостью по одному из ионов, входящих в состав исследуемого соединения, с тем чтобы проходящий через ячейку электрический ток мог служить точной мерой изменения состава исследуемого образца. Большинство исследований проведено с образцами ZrO_2 , $\beta\text{-Al}_2O_3$, AgI и $CuBr$, удовлетворяющими указанному требованию в достаточно широких интервалах температур и составов газовой среды [38–42]. Вспомогательный электрод, обратимый по отношению к электролиту, служит источником ионов, поставляемых через электролит в исследуемый образец, а также обеспечивает фиксацию химического потенциала электрохимически активного элемента на границе электролит/образец.

2. Потенциостатический метод

В этом методе [6, 38, 40–46] исследуемый образец предварительно выдерживается в равновесных условиях с тем, чтобы его состав был однородным по всей толщине. Затем, в момент времени $t=0$, к ячейке (50) прикладывается напряжение $\Delta\varphi$, отличное от значения ее э. д. с. E при равновесии. Тогда разность потенциалов на границах исследуемого образца длиной L , $\varphi|_{x=0} - \varphi|_{x=L}$, где $\varphi|_{x=0}$ — потенциал на границе электролит — образец, а $\varphi|_{x=L}$ — потенциал на границе образец — инертный электрод, составит $\Delta\varphi - E$. Эта величина должна быть достаточно малой, с тем чтобы можно было пренебречь концентрационной зависимостью числа переноса t_e и коэффициента диффузии \tilde{D} , а также перенапряжением (дополнительным скачком потенциала, обусловленным замедленным переносом заряда через межфазную границу на границе электролит/образец и омическими потерями в электролите и образце). Далее, ячейка должна быть сконструирована так, чтобы перенос

ионов через боковые поверхности образца и его торцевую поверхность, противоположную электроду ($x=L$, где L – длина образца), отсутствовал. Обычно это достигается тем, что токоподвод на правом конце ячейки (50) изготавливается из инертного материала (Pt, графит), а правая часть ячейки (50) помещается в инертную атмосферу. При последующих вычислениях предполагается также малым ток, который в течение краткого промежутка времени после наложения напряжения $\Delta\phi$ на ячейку переносит некоторое количество электричества, идущее на изменение заряда двойного слоя на межфазных границах.

При этих условиях в момент $t=0$ в слое образца, прилегающем к электролиту ($x=0$), устанавливается концентрация избыточных электронов N_∞ , отличная от исходной N_0 и равновесная по отношению к новому потенциалу. Дальнейший релаксационный процесс будет осуществляться сопряженной диффузией через образец ионов и электронов, в результате которой концентрация электронов во всем объеме образца будет стремиться к конечному значению N_∞ . Поскольку этот процесс связан с непрерывным подводом соответствующего количества ионов из вспомогательного электрода через электролит, то мерой его скорости является величина электрического тока, протекающего через ячейку. Поэтому в экспериментальном отношении потенциостатический метод сводится к измерению тока в зависимости от времени.

Плотность тока в ячейке определяется из условия, что на границе образца с электролитом поток электронов отсутствует. Согласно (49), это дает граничное условие:

$$t_e I = e \tilde{D} \nabla N_e \text{ при } x=0 \quad (51)$$

На границе образец – инертный электрод равен нулю поток ионов, а пропускаемый ток целиком обусловлен электронами ($I=-eJ_e$) и в соответствии с (49), второе граничное условие получаем в виде

$$t_i I = e \tilde{D} \nabla N_e \text{ при } x=L \quad (52a)$$

Авторы цитированных выше работ использовали более простое граничное условие при $x=L$ в виде

$$\nabla N_e(L) = 0 \quad (52b)$$

справедливое, как видно из (52a), в случае малых чисел переносов ионов t_i .

В дальнейшем изложении мы также ограничимся граничным условием (52b), применимым к материалам с преобладающей электронной проводимостью.

Итак, в случае одномерной задачи диффузии, т. е. при плоских, параллельных друг другу границах образца, расположенных при $x=0$ и $x=L$ следует решать II уравнение Фика $\partial N / \partial t = \tilde{D} \partial^2 N / \partial x^2$ с начальным условием $N(x, 0) = N_0$ и граничными условиями $N|_{x=0} = N_\infty$, $(\partial N / \partial x)|_{x=L} = 0$ (здесь и далее индекс e у концентрации N опущен).

Решение имеет вид [47, 48]:

$$N(x, t) = N_\infty + (N_0 - N_\infty) \psi(x, t) \quad (53)$$

Функция

$$\psi(x, t) = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2L} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tilde{D} t}{4L^2} \right] \quad (54)$$

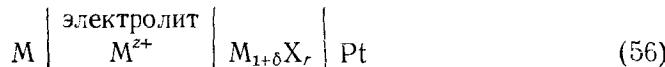
принимает следующие предельные значения: $\psi(0, 0) = 0$; $\psi(L, 0) = 1$; $\psi(x, \infty) = 0$. В зависимости от величины t эта функция может быть упрощена в двух предельных случаях.

1. Малые времена, $t \gg L^2 / \tilde{D}$. В начале процесса эффективная длина диффузационной зоны $2(Dt)^{1/2}$ остается малой по сравнению с длиной образца L и диффузию можно описывать решением для полубесконечной среды: $\psi(x, t) \approx \operatorname{erf}[x / 2(Dt)^{1/2}]$. Отсюда, согласно (51), при $t_e \approx 1$ получаем:

$$I \approx e(N_\infty - N_0)(\tilde{D}/\pi t)^{1/2} \quad (55)$$

Следовательно, КСХД можно определить по наклону экспериментальной прямой в координатах $I-t^{-\frac{1}{2}}$, если известна разность конечной и начальной концентраций $N_\infty - N_0$. Этую разность можно выразить через полное количество электричества, пропущенное через образец до установления равновесия: $Q = V_e(N_\infty - N_0)$, где V — объем образца. Однако такой способ связан с интегрированием тока по времени и может приводить к большой ошибке вследствие медленного затухания тока в области его значений, близких к пределу чувствительности измерительного прибора.

Гораздо более удобным способом определения разности конечной и начальной концентраций электронов в образце $N_\infty - N_0$ является метод кулонометрического титрования, разработанный Вагнером [49–51] и в настоящее время широко используемый в исследовательской практике. В этом методе также используется ячейка типа (50), например, такая:



Через ячейку пропускается определенное количество электричества, после чего она выдерживается некоторое время до установления однородного значения δ по всей длине образца; при каждом фиксированном δ измеряется э. д. с. ячейки E . Построенная таким образом кривая $E = E(\delta)$ является калибровочной и используется для определения неизвестного δ по измеренному значению э. д. с. Далее, э. д. с. ячейки (56) равна $(\mu_m^0 - \mu_m)/ze$, где μ_m^0 и μ_m — химический потенциал атомов М в металлическом электроде и в соединении $M_{1+\delta}X_r$. Поэтому графическое дифференцирование кривой $E(\delta)$ позволяет непосредственно определить термодинамический фактор F_M :

$$F_M = \frac{d \ln a_M}{d \ln N_M} = - \frac{ze}{kT} \cdot \frac{dE}{d\delta} \quad (57)$$

который может быть использован при вычислении \tilde{D} из данных по самодиффузии согласно уравнению (4).

2. Большие времена $t > L^2/4\tilde{D}$. В этом случае выражение (54) для $\psi(x, t)$ аппроксимируется первым членом ряда, и для силы тока получаем (с погрешностью $< 1\%$):

$$I \approx \frac{2e(N_\infty - N_0)}{L} \exp\left(-\frac{\pi^2 \tilde{D} t}{4L^2}\right) \quad (58)$$

Зависимость (58) представляется прямой линией в координатах $\ln|I| - t$. Значение \tilde{D} можно определить по тангенсу угла наклона прямой.

Авторы [45], используя потенциостатический метод, определили значение КСХД в нестехиометрическом вюрстите $\text{Fe}_{1-\delta}=0$ в интервале $0,06 \leq \delta \leq 0,13$, применив все три описанных способа. Расхождение данных, полученных разными способами, не превышает 30%; это свидетельствует о достаточной надежности метода.

Зависимости, подобные приведенным выше, получаются и для цилиндрической геометрии ячейки (48), в которой исследуемое вещество предварительно плавится внутри пробирки из твердого электролита [41]. В этом случае общее решение второго уравнения Фика выражается через функции Бесселя, однако при малых временах оно совпадает с (55).

3. Гальваностатический метод

Этот метод, обладающий достаточной простотой в аппаратурном оформлении, широко использовался многими авторами [6, 11, 38–46, 52, 53]. Теория этого метода была разработана Екотой [11] применительно к соединениям типа сульфида серебра, обладающим катионной и электронной проводимостью. Однако полученные им уравнения оказались справедливыми для любого бинарного ионного соединения, поэтому мы приведем обобщенные соотношения.

Рассмотрим ячейки двух типов, схематически изображенные на рис. 3. Ячейка *a* имеет электроды, изготовленные из платины, графита или иного инертного материала, пропускающего только электроны. Ячейка *b* снабжена более сложными электродами, которые содержат слой твердого электролита, не пропускающего электроны, и обратимы по ионам M^{z+} или X^{z-} , образующим исследуемое бинарное соединение MX_r .

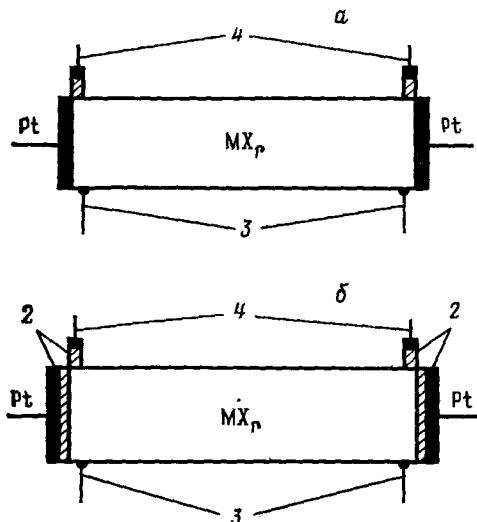


Рис. 3. Ячейки с электронными (*a*) и ионными (*b*) электродами для определения КСХД гальвостатическим методом: 1 — инертные электроды, 2 — электролит, 3 — электронные зонды, 4 — ионные зонды

теоретические зависимости, полученные из решения второго уравнения Фика для образца длиной $2L$, сведены в таблицу. Через $\Psi(t)$ обозначена функция

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \frac{1}{L} \int_0^L \psi(x, t) dx = \frac{1}{L} \int_L^{2L} \psi(x, t) dx = \\ &= \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tilde{D}t}{4L^2} \right] \end{aligned} \quad (59)$$

изменяющаяся в пределах от $\Psi(0)=1$ по $\Psi(\infty)=0$.

Разные авторы используют ячейки, являющиеся различными упрощенными вариантами ячеек Екоты, и производят измерения либо при включении, либо при выключении тока. Анализ экспериментальных кривых обычно проводят путем их сравнения со следующими приближенными выражениями функции $\Psi(t)$.

1. При малых временах $t \ll L^2/\tilde{D}$, можно использовать решение для полубесконечной среды:

$$\Psi(t) \approx 1 - 2 \left(\frac{\tilde{D}t}{\pi} \right)^{1/2} / L \quad (60)$$

При известных парциальных электропроводностях значение КСХД определяется по наклону прямолинейных графиков в координатах $\Phi - t^{1/2}$ в соответствии с формулами таблицы.

2. При больших временах бесконечный ряд (59) аппроксимируется первым членом:

$$\Psi(t) \approx \frac{8}{\pi^2} \exp \left(-\frac{\pi^2 \tilde{D}t}{4L^2} \right) \quad (61)$$

Изменение во времени разности потенциалов между зондами $\varphi(0) - \varphi(L) = \varphi(L) - \varphi(2L)$ в методе Екоты при включении и выключении постоянного тока

Электроды	Зонды	$\varphi(0) - \varphi(L) = \varphi(L) - \varphi(2L)$	
		установление поляризации	спад поляризации
Электронные	ионные	$\frac{IL}{\sigma} [1 - t_i \Psi(t)]$	$\frac{IL}{\sigma} t_i \Psi(t)$
Электронные	электронные	$\frac{IL}{\kappa + \sigma} \Psi(t)$	$-\frac{IL}{\kappa + \sigma} \Psi(t)$
Ионные	электронные	$\frac{IL}{\kappa + \sigma} \Psi(t)$	$-\frac{IL}{\kappa + \sigma} \Psi(t)$
Ионные	ионные	$\frac{IL}{\kappa} [1 - t_e \Psi(t)]$	$\frac{IL}{\kappa} t_e \Psi(t)$

и значения КСХД находят из прямолинейных графиков в соответствующих полулогарифмических координатах, так же, как это делалось для потенциостатического метода.

Авторами [6, 54, 55] использовался вариант гальваностатического метода — импульсный метод. Этот метод предполагает регистрацию изменения разности потенциалов зондов при пропускании через образец коротких импульсов постоянного тока, длительность которых мала по сравнению с $L^2/2D$.

4. Гравиметрический метод

В этом методе, предложенном Брюсом Вагнером [34, 56, 57], исследуемый образец выдерживается до установления равновесия в атмосфере с фиксированным давлением неметаллического компонента p_{x_2} . В момент $t=0$ давление p_x меняется скачком до нового значения. При этом концентрация электронов на торцах образца $x=0$ и $x=2L$ меняется от значения N_0 до нового равновесного значения N_∞ , которое со временем устанавливается по всему образцу. Изменение концентрации электронов, однозначно связанное с изменением стехиометрии образца, соответствует растворению или удалению из исследуемого образца неметаллического компонента, а следовательно, изменению его массы.

Очевидно, что распределение концентрации в пластине толщиной $2L$, проницаемой для неметаллического компонента с двух сторон при $x=0$ и $x=2L$ совпадает с распределением (53), рассчитанным при условии проницаемости пластин толщиной L с одной стороны. Интегрирование (53) по толщине пластины позволяет рассчитать изменение массы образца в зависимости от времени:

$$\frac{M - M_0}{M_\infty - M_0} = 1 - \Psi(t) \quad (62)$$

Значения D определяются по наклону экспериментальных прямых в координатах $M - t^{1/2}$ при малых временах ($t < 0,32L^2/D$) и в координатах $\lg|M_\infty - M| - t$ при больших ($t > 0,14L^2/D$), в соответствии с асимптотическими формулами (67) и (68), причем погрешность решений не превышает 1% [58]. Более того, существует область $0,14 < D/t/L^2 < 0,32$, в которой оба решения перекрываются. Погрешность, связанная с представлением образца как бесконечной пластины, не превышает 1%, если толщина пластины много меньше ее длины и ширины.

Для образцов в форме прямоугольного параллелепипеда размерами $2a \times 2b \times 2c$ приближенное решение, соответствующее большим временам ($|M - M_0| \gg 0,5|M_\infty - M_0|$), описывается формулой [56]

$$\frac{M_\infty - M}{M_\infty - M_0} \approx \frac{512}{\pi^6} \exp \left[-\frac{\pi^2 D t}{4} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right) \right] \quad (63)$$

а для сферических образцов радиуса R – формулой [59]:

$$\frac{M_\infty - M}{M_\infty - M_0} \approx \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \tilde{D}t}{R^2}\right) \quad (64)$$

Для образцов в форме бесконечного цилиндра решение выражается через функции Бесселя и в общем случае требует численного анализа [60].

Приведенные выше решения получены при предположении о мгновенном установлении равновесной концентрации носителей заряда на поверхности образца. При замедленном протекании реакций на поверхности решения включают соответствующие константы скорости [34, 61, 62].

Существенным недостатком гравиметрического метода является его относительно низкая чувствительность и связанная с этим необходимость использования сравнительно больших изменений состава образцов, что приводит к нарушению условия независимости \tilde{D} от степени ОСС и, в конце концов, к значительной неопределенности в измеряемых значениях \tilde{D} .

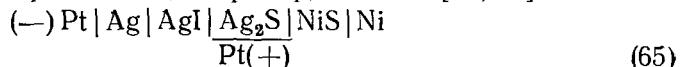
5. Метод электропроводности

Этот метод предполагает те же экспериментальные условия, что и гравиметрический, но отличается от него более высокой чувствительностью (при подходящем расположении электродов и измерительных зондов) [34, 56, 63, 64]. В этом методе мерой концентрационных изменений служит усредненная электропроводность образца. Предполагается, что подвижность носителей тока и эффективный заряд диффундирующих дефектов остаются постоянными. При этих условиях электропроводность линейно зависит от концентрации избыточного компонента N , т. е. $\sigma = AN + \text{const}$ [58, 60], так что решения получаются из (62) – (64) простой заменой M на σ , а анализ экспериментальных зависимостей σ от t проводится так же, как в гравиметрическом методе. Если в диффузии участвуют ионные дефекты с различными эффективными зарядами, то пропорциональность между электропроводностью и массой образца нарушается, и измерения этих величин приводят к разным значениям \tilde{D} [26].

6. Прочие методы

Кроме описанных выше релаксационных методов, следует отметить методы кинетики твердофазных реакций [4–6, 34, 65, 66], связанные с измерениями скорости роста твердых фаз в процессах окисления металлов, например, $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$, или низших оксидов (халькогенидов) до высших, например $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. При этом предполагается, что продукт реакции (окалина) образует компактный беспористый слой, имеющий хороший контакт с металлом или низшим оксидом, а реакция окисления протекает в диффузионном режиме. В этом случае согласно теории Вагнера [7] изменение толщины L слоя окалины описывается параболическим времененным законом $L^2 = 2K_p t$ с константой $K_p = -\int \tilde{D} d\delta \approx \tilde{D} \Delta\delta$, где $\Delta\delta$ – полное изменение степени нестехиометричности по толщине окалины, не зависящее от времени. Вагнером [66] были также предложены уравнения для вычисления эффективных КСХД и в случае образования многофазных продуктов реакции в диффузионном режиме.

Наряду с прямыми измерениями толщины или массы слоя окалины в зависимости от времени при изучении кинетики окисления используются также электрохимические ячейки, в которых одно из реагирующих веществ поставляется в зону реакции путем пропускания тока через подходящий твердый электролит. Так, например, в ячейке [40, 41]



электролит AgI служит для переноса ионов серебра из Ag_2S в металли-

ческое серебро; слой окалины NiS растет за счет диффундирующих через него ионов никеля и электронов, а также серы, освобождающейся при электролизе вспомогательного слоя Ag₂S. При этом величина ЭДС ячейки служит мерой химического потенциала серы, в Ag₂S и, следовательно, величины свободной энергии Гиббса ΔG реакции сульфидирования никеля. Поскольку плотность электрического тока является непосредственной мерой скорости роста слоя окалины dL/dt, при параболическом росте толщины слоя со временем должна наблюдаться зависимость

$$I = \frac{F}{v} \cdot \frac{dL}{dt} = \frac{F}{v} (K_p/t)^{1/2} \quad (66)$$

где F — число Фарадея, v — эквивалентный объем окалины.

Основным недостатком метода твердофазных реакций является то, что значения \bar{D} , определенные из измеренных значений K_p при известных $\Delta\delta$, являются усредненными по всему интервалу $\Delta\delta$. В принципе зависимость \bar{D} от δ можно найти, дифференцируя значения K_p , полученные при различных э. д. с. ячейки, по соответствующим значениям δ на границе NiS|Ag₂S. Однако это связано со значительными экспериментальными трудностями, поэтому метод твердофазной кинетики используется в основном для грубой оценки КСХД.

Наконец, отметим метод, связанный с изучением газопроницаемости твердых тел [67, 68]. В этом методе по обе стороны мембранны из исследуемого вещества создается перепад парциального давления неметаллического компонента p_x , и регистрируется изменение со временем давления в калиброванном объеме в результате диффузии X₂ через мембрану. Если концентрация газа внутри мембранны на входе больше, чем на выходе, причем концентрация на выходе равна исходной, то давление на выходе начинает возрастать спустя время $t = L^2/6\bar{D}$ после создания перепада давления (L — толщина мембранны) и в дальнейшем меняется линейно со временем. Поэтому определение \bar{D} сводится к изменению отрезка t , отсекаемого экспериментальной прямой на графике $p_{x_2} — t$.

7. Экспериментальные данные

а) Халькогениды серебра и меди

Наиболее надежные данные по КСХД в зависимости от степени нестехиометричности получены для сульфидов и селенидов серебра [36, 53] и меди [69, 70]. Высокотемпературные кубические фазы этих двух соединений имеют структурно-разупорядоченную катионную подрешетку и обладают смешанной катионно-электронной проводимостью *n*- и *p*-типа соответственно, причем по электронным свойствам они относятся к вырожденным полупроводникам.

На рис. 4 показаны результаты прямого измерения \bar{D} для кубических фаз Ag_{2(1+δ)}S и Ag_{2(1+δ)}Se при разных значениях избыточного ($\delta > 0$) содержания серебра [53]. Сплошные кривые 1 рассчитаны авторами [53] по феноменологической формуле (4) с привлечением экспериментальных значений коэффициента хаотической диффузии серебра и термодинамического фактора, найденного из измерений э. д. с. гальванической ячейки. Кривые 2 и 3 рассчитаны нами по статистической теории, согласно формуле (46), которая для рассматриваемых соединений имеет простой вид $\bar{D} = F_e D_{Ag}/\delta$, выведенный впервые в [71]. Кривая 2 соответствует невырожденному состоянию электронов, $F_e = 1$. Кривая 3 учитывает вырождение; значения $F_e = F_n$ найдены на основании данных рис. 2 с использованием отношений эффективной массы электрона к его действительной массе $m^*/m_0 = 0,21$ и $0,17$, полученных усреднением литературных данных [72–76] для сульфида и селенида соответственно.

На рис. 5 представлены аналогичные данные для кубических фаз Cu_{2(1+δ)}S и Cu_{2(1+δ)}Se, характеризующихся недостатком меди по сравнению со стехиометрией ($\delta < 0$). Кружками изображены эксперименталь-

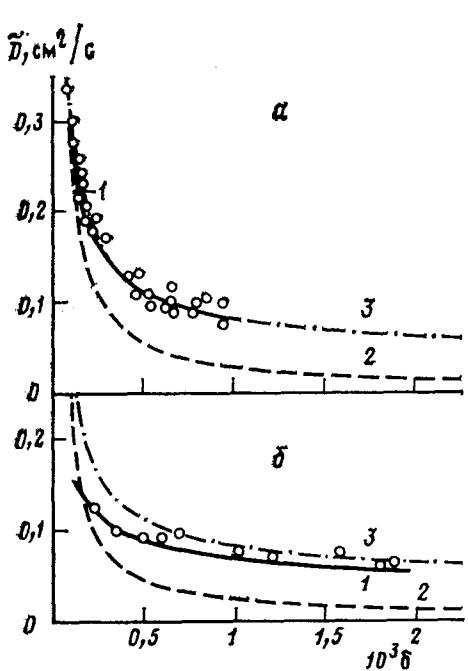


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость КСХД в кубических фазах $\text{Ag}_{2(1+\delta)}\text{S}$ (а) и $\text{Ag}_{2(1+\delta)}\text{Se}$ (б) от избыточного содержания серебра δ при 200°C . Точки — экспериментальные значения [53], кривые — расчет: 1 — по формуле (4), 2 и 3 — по формуле (46) при $F_e=1$ (2) и при F_e , рассчитанном на основании данных рис. 2 (3)

Рис. 5. Зависимость КСХД в кубических фазах $\text{Cu}_{2(1+\delta)}\text{S}$ (а) и $\text{Cu}_{2(1+\delta)}\text{Se}$ (б) от дефицита меди при 400°C . Точки — экспериментальные значения [69, 70], кривые 1—3 рассчитаны так же, как соответствующие кривые, представленные на рис. 4

ные значения \tilde{D} [69, 70]. При расчете кривых 1—3 для стехиометрических сульфида и селенида были приняты значения $D_{\text{Cu}}=6 \cdot 10^{-6}$ и $8.5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, согласующиеся в пределах экспериментальных погрешностей с соответствующими значениями D_{Cu}^* для радиоактивных изотопов [77, 78]. Значения эффективной массы дырок $m^*/m_0=7.6$ и 4.6 заимствованы из [79].

Рис. 4 и 5 свидетельствуют о хорошем согласии экспериментальных данных с величинами и зависимостями, рассчитанными и по феноменологической и по статистической теории, причем в последнем случае важен учет вырождения электронных состояний при $|\delta| > 10^{-3}$ и 10^{-2} для халькогенидов серебра и меди соответственно. Удовлетворительное согласие с обеими теориями было также получено для кубических твердых растворов $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_{x+\delta})_2\text{S}$ и $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_{x+\delta})_2\text{Se}$, содержащих как избыток, так и недостаток металла и обнаруживающих максимумы на кривых \tilde{D} (б) вблизи стехиометрического состава [23].

Заслуживают внимания результаты исследования импеданса границы $\text{Pt}|\beta\text{-Ag}_{2(1+\delta)}\text{S}$ в зависимости от избыточного содержания серебра в $\beta\text{-Ag}_{2(1+\delta)}\text{S}$, являющимся невырожденным полупроводником n -типа [80]. Был обнаружен хорошо измеримый импеданс Варбурга, сравнимый с сопротивлениями традиционных элементов эквивалентной схемы ячейки. Температурная зависимость логарифма постоянной Варбурга, полученная из экспериментальных годографов импеданса при фиксированном значении $\delta=5 \cdot 10^{-5}$, и такая же зависимость, рассчитанная в предположении о СХД ионов и электронов [1] идут практически параллельно. Экспериментальные и теоретические значения связаны постоянным множителем ≈ 0.08 , возможно, обусловленным величиной эффективной площади контакта твердых фаз; поэтому здесь также можно говорить об удовлетворительном согласии теории и эксперимента.

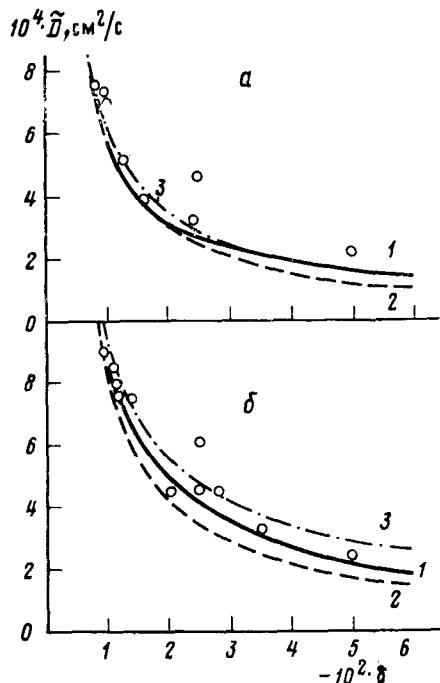


Рис. 5

б) Оксиды

Большинство экспериментальных данных для оксидов получено при значительном и зачастую не контролируемом перепаде δ . Зависимости \tilde{D} от δ или p_{O_2} , представляющие наибольший интерес для теории, изучены для весьма ограниченного круга соединений.

Надежные данные имеются для монооксида никеля с недостатком металла, обладающего разупорядоченностью Вагнера [81]. Эти данные показывают постоянство значений \tilde{D} при 900–1200°C в достаточно широком интервале парциальных давлений кислорода (от 1 до 10^{-5} атм). Аналогичные результаты были получены для монокристалла кобальта [56, 82], для которого при 900–1300°C в том же интервале давлений значение \tilde{D} не зависит от p_{O_2} .

Эти результаты находятся в хорошем соответствии с выражением, полученным для \tilde{D} в случае вакансационного механизма диффузии катионов при отсутствии вырождения дырок [34]:

$$\tilde{D} = (\zeta_m + 1) D_{VM} \quad (67)$$

Справедливость формулы (67) для $Co_{1-\delta}O$ была также подтверждена авторами работы [35]. В то же время результаты Морина для $Co_{1-\delta}O$ при 1000°C [83] показывают некоторое (порядка двухкратного) возрастания коэффициента химической диффузии \tilde{D} , пропорциональное $p_{O_2}^{1/2}$, при изменении $p_{O_2}^{1/2}$ (атм) от 0,2 до 1. При этом значения ζ_{Co} , рассчитанные по формуле (67), близки к 2, в то время как эффективный заряд доминирующих катионных вакансий при этих же давлениях кислорода, определенный из зависимости электропроводности от p_{O_2} , равен 1. По мнению автора [83], такое расхождение связано с аномалиями подвижности вакансий, в частности, с зависимостью их подвижности от p_{O_2} в области существования фазы $Co_{1-\delta}O$.

Для других оксидов сведения о зависимости КСХД от δ или p_{O_2} не только малочисленны, но зачастую и противоречивы. В качестве примера можно сослаться на результаты экспериментов различных авторов по вьюститу $Fe_{1-\delta}O$ [34, 45, 57], которые для одних и тех же температур и значений δ различаются в сотни раз, а зависимости \tilde{D} от δ , полученные разными методами, различны даже в качественном отношении. По-видимому, основной причиной такого расхождения является сложный характер дефектной структуры вьюстита, в частности, его склонность к образованию протяженных мультикластеров, не воспроизводящихся в разных опытах [2, 5]. На существенные отклонения идеальности дефектов в вьюстите указывает наблюдаемый линейный характер зависимости логарифма активности кислорода от δ вместо ожидаемой логарифмической зависимости [45].

Значительное разнообразие зависимостей $lg \tilde{D}$ от $lg p_{O_2}$ обнаружено для оксидных соединений ванадия [29]. Результаты для диффузии кислорода в VO_2 и натрия в $Na_xV_2O_5$, показывающие постоянство коэффициента \tilde{D} в некоторых интервалах значений p_{O_2} , находятся в соответствии с решениями (см. таблицу) для доминирующей электронной разупорядоченности. Для диффузии же кислорода в V_2O_5 , $Na_xV_2O_5$ и $Ca_3Fe_{3.5}V_{1.5}O_{12}$ горизонтальные участки на графиках в координатах $lg \tilde{D}$ — $lg p_{O_2}$ вообще отсутствуют, а тангенс угла наклона различных их участков меняется от $1/6$ до 1, в то время как изложенная теория может объяснить лишь значения тангенсов угла наклона, равные 0 и ± 1 . Вероятно, причину этого расхождения следует искать в образовании протяженных дефектов типа плоскостей сдвига [2, 84]. В пользу такого предположения говорят наблюдаемая линейная зависимость парциальной свободной энергии кислорода от δ [85], а также низкая механическая прочность ванадиевых оксидных соединений и их склонность к расщеливанию.

* * *

Подводя итоги данного рассмотрения, можно сделать вывод, что совместное использование феноменологической теории и статистико-термодинамической теории, основанной на модели невзаимодействующих ионных дефектов, позволяет получить большой объем информации по зависимости КСХД от степени ОСС или давления неметалла в газовой фазе. Существенное влияние на величину КСХД оказывает вырождение электронов. Однако несмотря на большие успехи, достигнутые с помощью модели невзаимодействующих дефектов, ее возможности, по-видимому, близки к исчерпанию.

Расхождение выводов теории с экспериментом для некоторых изученных систем вызывает необходимость усложнения существующих моделей, в первую очередь учета взаимодействия ионов или точечных дефектов, а также привлечения моделей протяженных дефектов. Совершенно очевидно, что значительный прогресс в этом направлении может быть достигнут путем комплексного теоретического и экспериментального исследования как статических, так и кинетических характеристик твердых тел на атомном уровне, при использовании микроскопических рабочих моделей их дефектной структуры и механизмов элементарных актов переноса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978.
2. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
3. Childs P. E., Lamb L. W., Wagner J. B. (Jr.) Proc. Brit. Ceram. Soc., 1971, v. 19, p. 29.
4. Wagner C. In: Progress in Solid State Chemistry, v. 10, part 1./Ed. by McCalpin J. O., Somorjai G. Oxford: Pergamon Press, 1975, p. 3.
5. Smeltzer W. W., Young D. J. Ibid., p. 17.
6. Weppner W., Huggins R. A. In: Annual Review of Materials Science, v. 8/Ed. by Huggins R. A., Bube R. H. Palo Alto, 1978, p. 269.
7. Wagner C. Z. phys. Chem., 1933, B. B21, S. 25; 1936, B. B32, S. 447.
8. Бенье Ф. В кн.: Физика электролитов/Под ред. Хладика Дж. М.: Мир, 1978, с. 218.
9. Darken L. S. Trans. AIME, 1948, mv. 175, p. 184.
10. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 1875.
11. Yokota I. J. Phys. Soc. Japan, 1961, v. 16, p. 2213.
12. Зеегер К. Физика полупроводников. М.: Мир, 1977.
13. Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М.: Мир, 1964.
14. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.
15. Shahi K. Phys. Stat. Solidi, 1977, v. 41a, p. 11.
16. McGeehan P., Hooper A. J. Mater. Sci., 1977, v. 12, p. 1.
17. Reau J. M., Portier J., Levassieur E., Villeneuve G., Pouchard M. Mat. Res. Bull., 1978, v. 13, p. 1415.
18. Linford E. G., Hackwood S. Chem. Rev., 1981, v. 8, p. 327.
19. Heyne L. In: Fast Ion Transport in Solids. Solid State Batteries and Devices/Ed. by van Gool W. Amsterdam — London — N. Y.: North-Holland Publ. Co., Amer. Elsevier Publ. Co., 1973, p. 123.
20. Гуревич Ю. Я., Иванов-Шиц А. К. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 3.
21. Djurle S. Acta Chem. Scand., 1958, v. 12, p. 1415.
22. Heyding R. D. Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 1233.
23. Чеботин В. Н., Конев В. Н., Березин В. М. Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер., 1984, т. 20, с. 1462.
24. Лиддярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
25. Фридауф Р. Дж. В кн.: Физика электролитов/Под ред. Хладика Дж. М.: Мир, 1978, с. 165.
26. Gestmundo F., Viani F. J. Phys. Chem. Solids, 1981, v. 42, p. 777.
27. Крэгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969.
28. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975.
29. Чеботин В. Н., Новак П. Я., Фотиев А. А., Леонидов И. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 1402.
30. Brebrick R. F. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 811.
31. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.
32. Fabry P., Kleitz M. In: Electrode Processes in Solid State Ionics/Ed. by Kleitz M., Dupuy J. Dordrecht (Holland): D. Reidel Publ., 1976, p. 331.
33. Weppner W. Z. Naturforsch., 1976, B. 31a, S. 1336.
34. Childs P. E., Wagner J. B. (Jr.) In: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures/Ed. by Belton G. R., Worrell W. L. N. Y.—London: Plenum Press, 1970, p. 269.

35. Fryt E., Mrowec S., Podgoreska A. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1975, t. 23, p. 263.
36. Weppner W. Solid State Ionics, 1981, v. 3/4, p. 1.
37. Steele B. C. H. In: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures/Ed. by Belton G. R., Worrell W. L. N. Y.—London: Plenum Press, 1970, p. 135.
38. Steele B. C. H., Riccardi C. C. In: Metallurgical Chemistry/Ed. by Kubaschewski O. London: Her Majesty's Stationery Office, 1972, p. 123.
39. Goto K. S., Ploschek W. In: Physics of Electrolytes, v. 2/Ed. by Hlank J. London—N. Y.: Acad. Press, 1972, p. 540.
40. Rickert H. Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe. Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer-Verlag, 1973.
41. Rickert H. Electrochemistry of Solids. An Introduction. Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer-Verlag, 1982.
42. Steele B. C. H. In: Mass Transport Phenomena in Ceramics/Ed. by Cooper A. R., Heuer A. H. N. Y.—London: Plenum Press, 1975, p. 269.
43. Pastorek R. L., Rapp R. A. Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, p. 1711.
44. Chu W. F., Rickert H., Weppner W. In: Fast Ion Transport in Solids/Ed. by van Gool W. Amsterdam — London: North Holland Publ., 1973, p. 181.
45. Rickert H., Weppner W. Z. Naturforsch., 1974, B. 29a, S. 1849.
46. Steele B. C. H. Mater. Sci. Res., 1975, v. 9, p. 269.
47. Carslaw H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. London: Oxford Univ. Press, 1959.
48. Crank J. The Mathematics of Diffusion. London: Oxford Univ. Press, 1956.
49. Wagner C. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1819.
50. Wagner J. B. (Jr.), Wagner C. Ibid., 1957, v. 26, p. 1602.
51. Lorenz G., Wagner C. Ibid., 1957, v. 26, p. 1607.
52. Weiss K. Z. phys. Chem., 1968, B. 59, S. 242.
53. Hartmann B., Rickert H., Schendler W. Electrochim. Acta, 1976, v. 21, p. 319.
54. Winn D. A., Steele B. C. H. Mater. Res. Bul., 1976, v. 11, p. 559.
55. Bottelbergs P. H., Broers G. H. J. Electrochim. Acta, 1976, v. 21, p. 719.
56. Price J. B., Wagner J. B. (Jr.) Z. phys. Chem., 1966, B. 49, S. 257.
57. Wagner J. B. (Jr.) In: Mass Transport in Oxides/Ed. by Wachtman J. B. (Jr.), Franklin A. D. Washington, Nat. Bureau Stand., 1968, Spec. Publ. № 296, p. 65.
58. Metselaar R., Larsen P. K. J. Phys. Chem. Solids, 1976, v. 37, p. 599.
59. Gillot B., Delafosse D., Barret P. Mater. Res. Bull., 1973, v. 8, p. 1431.
60. Kitazawa K., Coble R. L. J. Amer. Ceram. Soc., 1974, v. 57, p. 250.
61. Landler P. F. J., Komarek K. L. Trans. AIME, 1966, v. 236, p. 138.
62. Gillot B., Ferriot J. F. Mater. Res. Bul., 1976, v. 11, p. 1055.
63. Campbell R. H., Kiss W. J., O'Keeffe M. In: Mass Transport in Oxides/Ed. by Wachtman J. B. (Jr.), Franklin A. D. Washington, Nat. Bureau Stand., 1968, Spec. Publ. № 296, p. 173.
64. Morin F. Canad. Metallurg. Quart., 1975, v. 14, p. 97.
65. Pettit F. S. J. Electrochem. Soc., 1966, v. 112, p. 1249.
66. Wagner C. Acta Met., 1969, v. 17, p. 99.
67. Гильдерман В. К., Неумин А. Д., Пальгуев С. Ф. В кн.: Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1974, вып. 21, с. 118.
68. Гильдерман В. К., Неумин А. Д., Пальгуев С. Ф. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, с. 133.
69. Конев В. Н., Чеботин В. Н., Фоменков С. А. Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер., 1985, т. 21, с. 205.
70. Якишбаев Р. А., и др. Там же, 1981, т. 17, с. 2150.
71. Фоменков С. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1982.
72. Miyatani S. J. Phys. Soc. Japan, 1958, v. 13, p. 317; 1960, v. 15, p. 1586.
73. Rickert H. Festkörperprobleme, 1966, B. 6, S. 85.
74. Geserich H. P., Suppanz W. Phys. Stat. Solidi, 1969, v. 35, p. 381.
75. Dörner H. H., Geserich H. P., Rickert H. Ibid., 1970, v. 37, p. K85.
76. Астахов О. П., Гольшев В. Д., Сгибнев И. В. Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер., 1973, т. 9, с. 841.
77. Павлюченко М. М., Покровский И. И., Тихонов А. С. Докл. АН БССР, 1965, т. 9, с. 235.
78. Мамыко С. Г., Павлюченко М. М., Покровский И. И. Изв. АН БССР. Сер. хим., 1973, № 3, с. 14.
79. Конев В. Н., Кудинова В. А., Неверов В. И. Изд. АН СССР. Сер. неорг. матер., 1975, т. 11, с. 1318.
80. Юшина Л. Д., Тарасов А. Я., Карпачев С. В. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1600.
81. Nowotny J., Sadowsky A. J. Amer. Ceram. Soc., 1969, v. 62, p. 24.
82. Wimmer J. M., Blumenthal R. N., Branski I. J. Phys. Chem. Solids, 1975, v. 36, p. 269.
83. Morin F. Canad. Met. Quart., 1975, v. 14, p. 105.
84. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978.
85. Васильева И. А., Сухушина И. С. Вестник МГУ, сер. хим., 1980, т. 21, № 23, с. 219.