

05:06:08;12

О влиянии ионной проводимости на упругие характеристики четырёхкомпонентных халькогенидов меди и серебра

© Ю.Ф. Горин, Н.В. Мельникова, Е.Р. Баранова, О.Л. Кобелева

Уральский государственный университет им.А.М.Горького, Екатеринбург

Поступило в Редакцию 5 марта 1997 г.

Исследована связь ультразвуковых характеристик с наличием ионной проводимости по ионам Cu^+ и Ag^+ в четырёхкомпонентных халькогенидах CuGeAsS_3 и AgGeAsSe_3 . Показано, что область температур, в которой появляется ионная проводимость, соответствует началу быстрого убывания скорости ультразвука.

Многокомпонентные халькогениды серебра и меди являются перспективными материалами для микро-, опто- и радиоэлектроники, так как сочетают полупроводниковые свойства с ионными, сегнетоэлектрическими и другими интересными свойствами. Исследование трех- и четырёхкомпонентных соединений серебра и меди, таких как $(\text{GeC})_{1-x}(\text{ABC}_2)_x$, где $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{C} = \text{S}, \text{Se}$ и других, требует комплексного подхода. Ранее сообщалось об электрических свойствах соединений этой системы и об исследовании ультразвуковых характеристик в трехкомпонентных соединениях [1–9]. Настоящая статья посвящена изучению упругих характеристик поликристаллических соединений CuGeAsS_3 и AgGeAsSe_3 .

Соединения CuGeAsS_3 и AgGeAsSe_3 являются смешанными (электронно-ионными) проводниками с проводимостью по ионам Cu^+ и Ag^+ соответственно [6,5]. Изучение импеданса и адмиттанса в широкой области частот (10^2 – 10^{-5} кГц) позволило установить область частот, характеризующую объёмные свойства соединений. Температурные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости в интервале температур 78–600 К проводились на частоте 1.592 кГц, принадлежащей вышеуказанной области. Температурные зависимости электропроводности поликристаллических соединений CuGeAsS_3 и AgGeAsSe_3 представлены на рис. 1. Характерной особенностью температурных

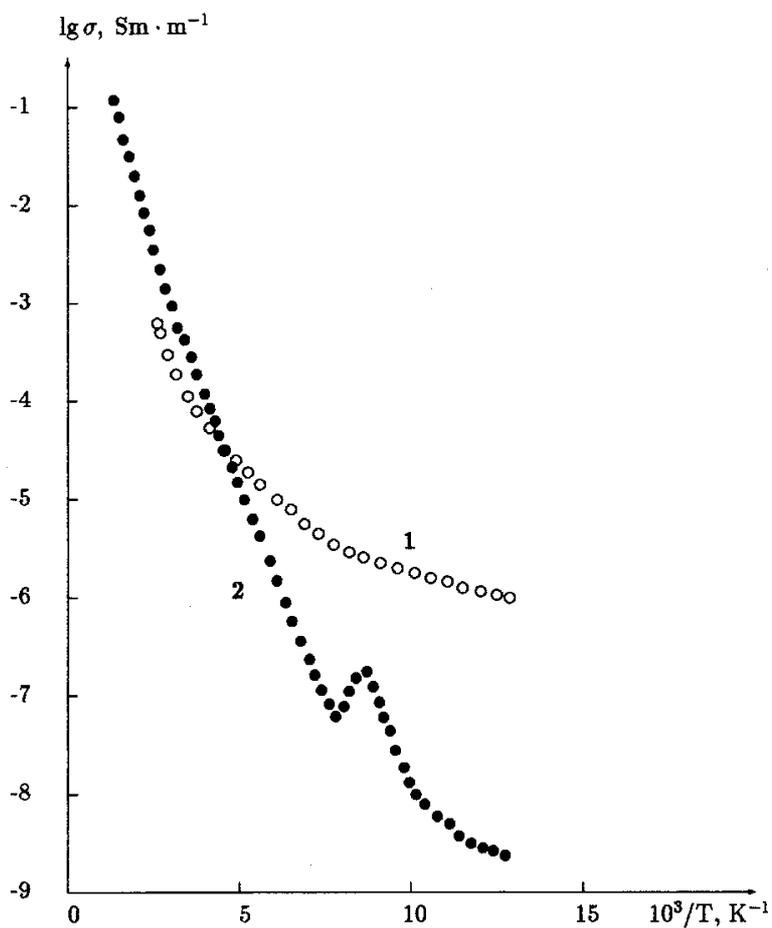


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности поликристаллических соединений CuGeAsS_3 (1) и AgGeAsSe_3 (2).

зависимостей электропроводности является наличие двух областей (низкотемпературной и высокотемпературной) с разными энергиями активации. Низкотемпературным областям соответствует электронная проводимость, высокотемпературным, с более высокими энергиями

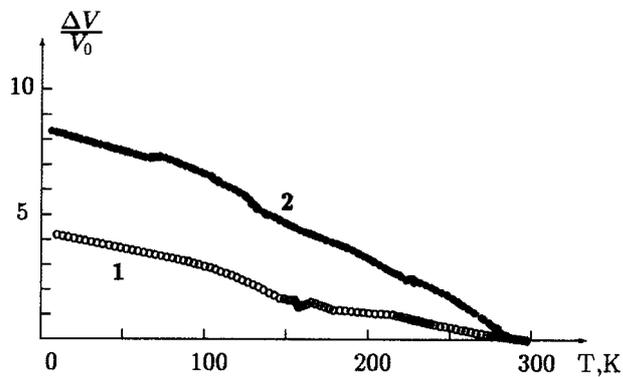


Рис. 2. Температурные зависимости относительного изменения скорости звука для поперечных волн в поликристаллических соединениях CuGeAsS_3 (1) и AgGeAsSe_3 (2).

активации, — ионная или смешанная. Наличие ионного переноса в соединениях CuGeAsS_3 и AgGeAsSe_3 подтвердилось измерением электропроводности с фильтрами по ионам Cu^+ и Ag^+ , в качестве фильтров использовались ионные проводники по ионам Cu^+ — $5\text{CuCl} \cdot 3\text{RbCl}$, по ионам Ag^+ — Ag_4RbI_5 . В поликристаллическом соединении AgGeAsSe_3 обнаружены аномалии на температурных зависимостях электропроводности и диэлектрической проницаемости в области 114–138 К [5], трактуемые как следствие структурного фазового перехода. Область температур, в которой ионный перенос становится заметным, оценивалась по температуре, соответствующей началу быстрого возрастания электропроводности. Уточнить этот результат позволило исследование диэлектрической проницаемости соединений CuGeAsS_3 и AgGeAsSe_3 .

Температурная область, в которой ионный перенос становится заметным, для CuGeAsS_3 — 110–130 К, для AgGeAsSe_3 — 140–150 К. При 300 К в соединении CuGeAsS_3 ионная компонента проводимости составляет 15%, в рентгеноаморфном AgGeAsSe_3 она составляет 95% от общей проводимости.

Исследование акустических свойств поликристаллических соединений CuGeAsS_3 и AgGeAsSe_3 проводилось фазово-импульсным методом. Скорость распространения ультразвуковых волн в образце измерялась в интервале температур 300–6 К (в режиме охлаждения), при этом

частота продольной волны составляла 5 МГц, поперечной — 2.5 МГц. Температурные зависимости относительного изменения скорости звука для поперечных волн в поликристаллических соединениях CuGeAsS_3 и AgGeAsSe_3 приведены на рис. 2. В таблице представлены значения скоростей продольной V_l и поперечной V_t волн при 297 К, модулей сдвига, модулей упругости и температуры Дебая для исследованных соединений.

Скорости ультразвуковых волн при 297 К, упругие постоянные и температуры Дебая для соединений CuGeAsS_3 и AgGeAsSe_3

Соединение	V_l , м/с	V_t , м/с	Модуль сдвига, Н/м ²	Модуль упругости, Н/м ²	θ_D , К
CuGeAsS_3	3420	2400	$2.0 \cdot 10^{10}$	$2.5 \cdot 10^{10}$	492
AgGeAsSe_3	1830	1380	$1.1 \cdot 10^{10}$	$0.6 \cdot 10^{10}$	286

Характерным для температурной зависимости относительного изменения скорости звука для поперечных волн в CuGeAsS_3 является наличие изломов в районе 145–165 К и резкое уменьшение скорости ультразвуковых волн в интервале температур 116–145 К. Область начала заметного ионного переноса в этом соединении 110–130 К. Таким образом, область температур, в которой ионная проводимость становится заметной, соответствует началу более быстрого убывания скорости ультразвука. Появление ионной проводимости, свидетельствующее о размягчении кристаллической решетки, предшествует появлению изломов на кривой температурной зависимости относительного изменения скорости звука в образце CuGeAsS_3 , связанных со структурными изменениями кристаллической решетки (с сохранением сингонии).

На температурной зависимости относительного изменения скорости поперечных ультразвуковых волн в AgGeAsSe_3 в районе 70 К наблюдается излом, а затем в области 115–135 К — более быстрое убывание (с увеличением температуры) скорости звука. Температурная область, в которой это происходит, согласуется с областью аномального поведения (наличие пика) электропроводности и диэлектрической проницаемости (114–138 К) в рассматриваемом соединении. Такой излом на кривой при $T \sim 70$ К, уменьшение скорости ультразвуковых волн и аномалии в электрических свойствах при 114–138 К, по-видимому, являются следствием структурных фазовых переходов, приводящих в дальнейшем

к появлению заметной ионной проводимости. Таким образом, если трактовать излом на кривой относительного изменения скорости ультразвука при $T \sim 130$ К как следствие изменений, происходящих в кристаллической решетке (ее разрыхление), то можно предположить, что ионная проводимость появляется при $T \sim 130$ К, заметной она становится при 140–150 К. Выше было отмечено, что температура начала заметного ионного переноса оценивалась из исследования поведения электропроводности и диэлектрической проницаемости.

В заключение отметим, что в соединениях CuGeAsS_3 и AgGeAsSe_3 обнаружена корреляция между появлением ионной проводимости и относительным изменением скорости звука с увеличением температуры. По-видимому, по крайней мере для некоторых типов ионных полупроводников, ультразвуковые исследования могут явиться одним из методов установления температурной области возникновения ионного переноса.

Список литературы

- [1] Карпачев С.В., Злоказова Г.М., Злоказов В.Б. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 303. № 12. С. 349–352.
- [2] Горин Ю.Ф., Бабушкин А.Н., Кобелев Л.Я., Савелькаев А.С. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 10. С. 424–426.
- [3] Горин Ю.Ф., Бабушкин А.Н., Кобелев Л.Я., Кузнецов Ю.С. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 3. С. 922–924.
- [4] Varanova Ye.R., Zlokazov V.B., Koblelev L.Ya., Perfiliev M.V. // Acta Crystallographica. 1990. V. 46, Suppl. P. 363.
- [5] Баранова Е.Р., Злоказов В.Б., Перфильев М.В. Импеданс (10^2 – 10^{-5} кГц) и температурные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости AgGeAsSe_3 Урал. ун.-т. Свердловск, 1989. 15 с. Деп. в ВИНТИ 13.02.1990, № 813–В90.
- [6] Злоказов В.Б., Мельникова Н.В., Баранова Е.Р., Перфильев М.В., Кобелев Л.Я. // Электрохимия. 1992. Т. 28. В. 10. С. 1523–1530.
- [7] Varanova E.R., Koblelev V.L., Kobleleva O.L., Melnikova N.V., Zlokazov V.B., Koblelev L.Ya., Perfiliev M.V. // 10-th International conference on solid state ionics 3–8 December 1995. Singapur. P. 20.
- [8] Мельникова Н.В., Кобелев Л.Я., Злоказов В.Б. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 1. С. 9–14.
- [9] Баранова Е.Р., Злоказов В.Б., Кобелев Л.Я., Перфильев М.В. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 10. С. 27–29.