

06;12

Об определении температуры начала ионного переноса по температурной зависимости относительного изменения скорости ультразвуковых волн в литиевой керамике Li–Si–Ge–As–S–O

© Ю.Ф. Горин, О.Л. Кобелева, В.Л. Кобелев, Н.В. Мельникова, Я.Л. Кобелев, Л.Я. Кобелев, О.С. Цыганов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 620083 Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 19 мая 1998 г.)

Ультразвуковая (УЗВ) методика использована для исследования возникновения ионного переноса в литиевых оксидах в керамике системы Li–Si–Ge–As–S–O. Температура начала ионного переноса, оцененная из температурной зависимости относительного изменения скорости распространения ультразвуковых волн, совпадает с результатами, полученными другими методами, что свидетельствует о применимости УЗВ методики для исследования возникновения ионной проводимости в оксидных литиевых полупроводниках.

При исследовании новых ионных полупроводников важной задачей является выяснение температуры, при которой ионный перенос становится заметным. Используемые способы оценки температур начала ионного переноса при исследовании сложных халькогенидов серебра и меди по температурным зависимостям электропроводности и диэлектрической проницаемости [1,2], по изучению электропроводности в ячейках с фильтрами, по определению подвижности ионов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) могут быть дополнены другими методиками, например изучением температурной зависимости относительного изменения скорости ультразвуковых волн в исследуемых соединениях. В [3] была показана возможность определения температуры начала ионного переноса в халькогенидах серебра и меди с помощью исследования температурной зависимости относительного изменения скорости ультразвуковых волн (УЗВ). Оставалось неясным, являются ли сложные халькогениды серебра и меди единственными смешанными ионными полупроводниками, для которых использование УЗВ методики определения температуры начала ионного переноса оказывается полезным.

Данная работа посвящена применению УЗВ методики для исследования возникновения ионного переноса в литиевых оксидах (в качестве изучаемого соединения рассмотрена новая керамика, синтезированная нами в системе Li–Si–Ge–As–S–O).

Импедансные исследования керамического Li–Si–Ge–As–S–O в области температур 220–520 К, исследование диэлектрической проницаемости и температурной зависимости времени релаксации магнитных моментов ядер Li^7 позволили сделать вывод, что данное соединение является смешанным (электронно-ионным) полупроводником с проводимостью по ионам лития. Доля ионной проводимости составляет 48% при 300 К и 70% при 450 К [4].

Изучение температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости проводилось в диапазоне температур 220–650 К на частоте

1.592 kHz, принадлежащей к той области частот, где влиянием электродных процессов на исследуемые характеристики можно пренебречь (эта область установлена при анализе частотных зависимостей импеданса и адмиттанса рассматриваемого соединения). На рис. 1 представлена температурная зависимость удельной электропроводности оксидного полупроводника Li–Si–Ge–As–S–O. Анализ температурной зависимости электропроводности позволил установить, что энергия активации при 220–240 К составляет 1.03 eV при 240–350 К энергия активации 0.56 eV. Изменение энергии активации при $T \approx 240 - 250$ К свидетельствует с учетом данных о подвижности ионов Li^7 (исследование скорости спинрешеточной релаксации ионов Li^7 проводилось в области температур 240–650 К [4,5]) о смене механизма проводимости и появлении ионной проводимости по литию. С появлением заметной ионной проводимости начинается быстрый рост диэлектрической проницаемости. Область температур, соответствующая началу быстрого возрастания диэлектрической проницаемости (250–260 К) [4], согласуется с областью температур изменения энергии активации.

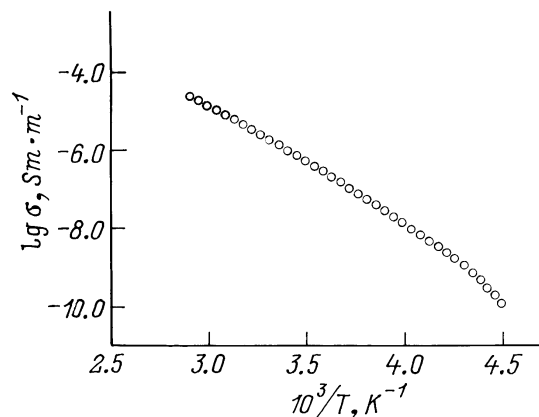


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности оксидного полупроводника Li–Si–Ge–As–S–O.

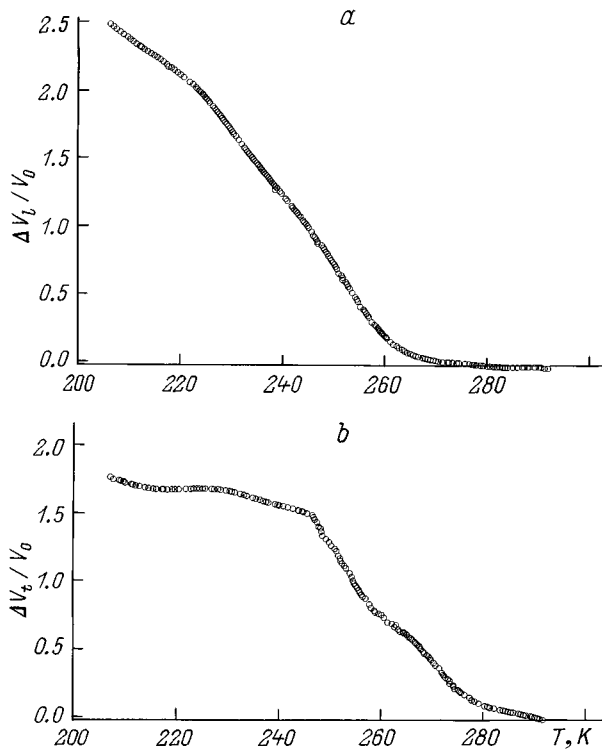


Рис. 2. Температурные зависимости относительного изменения скорости распространения продольной (*a*) и поперечной (*b*) ультразвуковых волн в образце Li-Si-Ge-As-S-O.

Исследование акустических свойств керамики проводилось фазово-импульсным методом с использованием в качестве источника УЗВ кварцевого генератора ультразвуковых волн (частота продольной волны составляла 5 MHz, поперечной 2.5 MHz). Температурные зависимости относительного изменения скорости распространения продольной и поперечной ультразвуковых волн в образце Li-Si-Ge-As-S-O представлены на рис. 2. Характерным для этих зависимостей является наличие трех областей заметного изменения относительной скорости УЗВ при изменении температуры: 215–220, 240–250 и 260–280 К. Изменение угла наклона графической зависимости относительного изменения скорости УЗВ в этих областях температур свидетельствует о происходящих при этих температурах структурных изменениях в кристаллической решетке, трактуемых как фазовые переходы. Более быстрое убывание относительного изменения скорости звука при $T > 250$ К связано с появлением свободных ионов лития. Температуру резкого изменения скорости УЗВ (рис. 2, *b*) — 250 К можно считать температурой начала ионного переноса.

Таким образом, температура начала ионного переноса, оцененная из температурной зависимости относительного изменения скорости распространения УЗВ, совпадает с результатами, полученными с помощью импедансной методики (240–250 К) [4], и с оценкой температуры

начала ионного переноса при исследовании подвижности ионов Li^7 методом ЯМР [4,5].

Полученные результаты свидетельствуют о применимости УЗВ методики для исследования возникновения ионной проводимости в оксидных ионных полупроводниках.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 97-02-16212).

Список литературы

- [1] Злоказов В.Б., Мельникова Н.В., Баранова Е.Р. и др. // *Электрохимия*. 1992. Т. 28. Вып. 10. С. 1523–1530.
- [2] Баранова Е.Р., Злоказов В.Б., Кобелев Л.Я., Перфильев М.В. // *Письма в ЖТФ*. 1990. Т. 16. Вып. 10. С. 27–29.
- [3] Горин Ю.Ф., Мельникова Н.В., Баранова Е.Р., Кобелева О.Л. // *Письма в ЖТФ*. 1997. Т. 23. Вып. 14. С. 35.
- [4] Кобелев Я.Л., Злоказов В.Б., Кобелева О.Л. и др. // *Сб. науч. тр. Всероссийской конф. "Физика конденсированного состояния"*. Стерлитамак, 1997. С. 102–104.
- [5] Kobleva O.L. et al. // *Joint Intern Meet. of ECS and ISE*. Paris, 1997. Poster Q1-2156.