

Балапанов М.Х.*, Зиннуров И.Б.*, Мухамедьянов У.Х.*, Мусалимов Р.Ш.**

*Башкирский государственный университет, г. Уфа,

**Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

СУПЕРИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ КАТИОНОВ В СУЛЬФИДЕ МЕДИ, ЛЕГИРОВАННОМ АЛЮМИНИЕМ И МАГНИЕМ

Представлены результаты измерений кинетических свойств ионной составляющей твердых растворов на основе Cu_{2-x}S в температурном интервале 320-430 °С. Показано, что легирование данного состава алюминием и магнием не приводит к резкому изменению ионной проводимости. Как для бинарного соединения $\text{Cu}_{1,98}\text{S}$, так и при легировании отмечается неаррениусовский тип температурной зависимости коэффициента сопряженной химической диффузии катионов и дырок.

Введение

Сульфид меди Cu_{2-x}S – фаза переменного состава с широкой областью гомогенности ($0 < x < 0,25$), обладающая смешанным катионно-электронным типом проводимости. Это полупроводник р-типа, он используется в гетеропереходах термо- и фотоэлектрических преобразователей энергии. По ионным свойствам – это суперионный проводник со структурным разупорядочением [1-4].

Сульфид меди Cu_{2-x}S в области составов, близких к стехиометрическому, существует в трех модификациях [1,2]. Низкотемпературная γ -фаза имеет орторомбическую решетку и устойчива ниже 375 К. В интервале температур 375К -705К существует β - Cu_2S с гексагональной решеткой, причем β -фаза более упорядочена по сравнению с γ -фазой. При температуре 703 К β - Cu_2S переходит в высокотемпературную модификацию α - Cu_{2-x}S , обладающую ГЦК решеткой.

Целью данной работы было исследовать влияние легирования по катионной подрешетке сульфида меди на параметры ионного переноса.

Техника эксперимента

Легирование осуществлялось прямым контактом образца Cu_2S с металлом при температуре 750 К в атмосфере аргона. Химический состав полученного сплава определяли методом рентгеноспектрального анализа. Электронная микроскопия поверхности показала однофазность полученного образца. Средние размеры зерен в образце $\text{Cu}_{2,30}\text{Al}_{0,177}\text{Mg}_{0,107}\text{S}$ были 50 мкм до измерений и 120 мкм после измерений, в Cu_2S – 20 и 60 мкм соответственно.

Для измерений ионной проводимости σ_i и коэффициента \tilde{D} сопряженной химической диффузии (КСХД) использовали метод концентрационной поляризации. Для подавления электронной составляющей тока применяли твердый электролит (CuBr , CuI). Подробнее методика измерений описана, например, в работе [3]. Погрешность измерений σ_i и \tilde{D} не превышала 5-6%.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Ионная проводимость. На рис.1 приведены результаты измерения ионной проводимости в $\text{Cu}_{1,98}\text{S}$ и $\text{Cu}_{2,30}\text{Al}_{0,177}\text{Mg}_{0,107}\text{S}$. Для $\text{Cu}_{1,98}\text{S}$ наблюдается аномалия в температурной зависимости в области 380-410 °С, видимо связанная с перестройкой кристаллической решетки при фазовом переходе из гексагональной в ГЦК- модификацию.

Энергия активации в $\text{Cu}_{1,98}\text{S}$ в области температур 350-390 °С, определенная по данным на рис.1, равна $0,75 \pm 0,15$ эВ, что намного выше, чем наблюдавшиеся в других работах значения для поли- и монокристаллических образцов Cu_2S . Видимо, в процессе измерений происходил рост зерен, так как использовался мелкозернистый образец. Если с ростом зерен растет скорость диффузии ионов, это может повысить измеряемую «эффективную» энергию активации ионной проводимости. Можно полагать, в Cu_2S диффузия ионов идет легче по объему зерен, чем по границам, что характерно для суперионных проводников канального типа с сильно разупорядоченной кристаллической структурой [4].

На рис.2 приведен график температурной зависимости ионной проводимости σ_i для образца $\text{Cu}_{2,30}\text{Al}_{0,177}\text{Mg}_{0,107}\text{S}$, построен-

ный как функция $\ln(\sigma_i T)$ от обратной температуры. Зависимость имеет излом около 370 °С. Выше температуры 370 °С энергия активации ионной проводимости $E_{a1}=0.29$ эВ, ниже она равна $E_{a2}=0.47$ эВ. По нашему мнению, излом обусловлен фазовым переходом из суперионной гексагональной модификации в также суперионную ГЦК модификацию $\text{Cu}_{2,30}\text{Al}_{0,177}\text{Mg}_{0,107}\text{S}$.

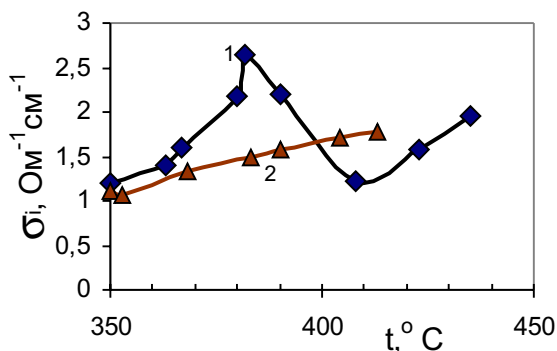


Рисунок 1. Температурные зависимости ионной проводимости $\text{Cu}_{1,98}\text{S}$ (1) и $\text{Cu}_{2,30}\text{Al}_{0,177}\text{Mg}_{0,107}\text{S}$ (2).

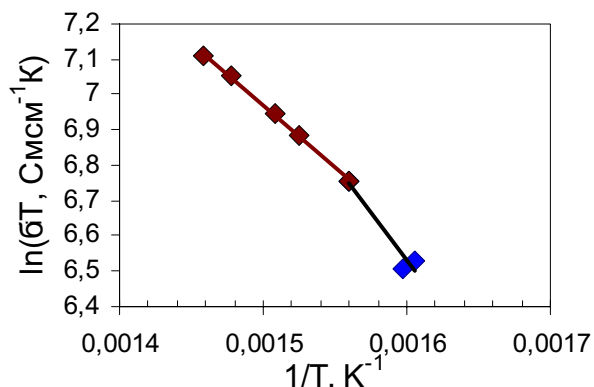


Рисунок 2. Зависимость логарифма ионной проводимости от обратной температуры для сплава $\text{Cu}_{2,30}\text{Al}_{0,177}\text{Mg}_{0,107}\text{S}$.

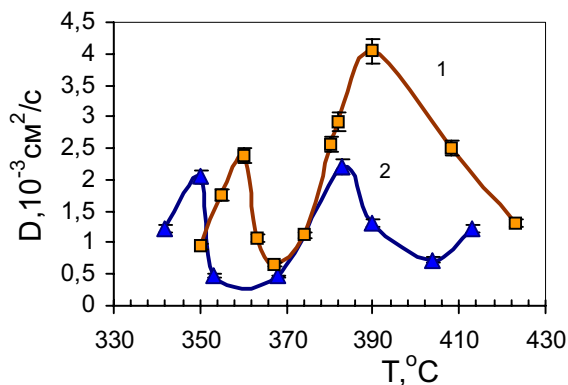


Рисунок 3. Температурные зависимости КСХД сплавов Cu_2S (1) и $\text{Cu}_{2,30}\text{Al}_{0,177}\text{Mg}_{0,107}\text{S}$ (2).

Замещение литием в сульфиде меди приводит к повышению энергии активации, т.е. к ухудшению условий ионного переноса, при этом ионная проводимость падает на порядок [5]. Замещение серебром, напротив, приводит к понижению энергии активации и повышению ионной проводимости [6]. Легирование алюминием и магнием не сказывается заметно на величине ионной проводимости. Объяснение этих фактов следует искать в электронной структуре сплавов, различной степени гибридизации s-, p- и d-состояний атомов металла и халькогена [7, 8]. К сожалению, пока нет каких-либо количественных моделей, позволяющих рассчитать влияние замещения и легирования по разупорядоченной подрешетке суперионных проводников.

Химическая диффузия. Коэффициенты химической диффузии \tilde{D} сплавов Cu_2S и $\text{Cu}_{2,30}\text{Al}_{0,177}\text{Mg}_{0,107}\text{S}$ представлены на рис. 3 в зависимости от температуры.

Как видно на рис.3. наблюдается сложная зависимость, далекая от аррениусовской. Аномалия ниже 370 °С объясняется фазовым переходом. Вторая аномалия связана с тем, что сульфид меди и сплав $\text{Cu}_{2,30}\text{Al}_{0,177}\text{Mg}_{0,107}\text{S}$ являются смешанными электронно-ионными проводниками. Согласно В.Н. Чеботину [9] коэффициент сопряженной химической диффузии ионов и электронов в твердых телах может быть записан в виде $D = t_i D_e + t_e D_i$, где $t_i = \sigma_i / (\sigma_e + \sigma_i)$ и $t_e = \sigma_e / (\sigma_e + \sigma_i)$ – числа переноса ионов и электронов, \tilde{D}_i , \tilde{D}_e индивидуальные коэффициенты химической диффузии ионов и электронных дырок соответственно. В чисто ионных проводниках ($t_i = 1$) соблюдается соотношение $\tilde{D} = \tilde{D}_0 \exp(-E_a / kT)$. В химической диффузии в изучаемых сплавах кроме катионов участвуют электроны и дырки, зависимость электронной проводимости от температуры достаточно сложна [1, 2], поэтому на рис.3. также наблюдается сложная зависимость $\tilde{D}(T)$, далекая от аррениусовской.

Легирование алюминием и магнием не меняет общего характера зависимости $\tilde{D}(T)$, несколько снижая коэффициент химической диффузии. Это понятно, поскольку

ку ионная проводимость при легировании изменяется также незначительно.

Выводы. В сульфиде меди $\text{Cu}_{1,98}\text{S}$ фазовый переход из гексагональной модификации в кубическую происходит около 370°C без скачка ионной проводимости, наблюдается лишь уменьшение энергии активации от 0.47 до 0.29 эВ.

Легирование алюминием и магнием не приводит к сильному изменению ионной проводимости; это может быть объяснено

тем, что при легировании сохраняется сильная разупорядоченность решетки сульфида меди и связность каналов быстрой проводимости катионов.

Как для бинарного соединения $\text{Cu}_{1,98}\text{S}$, так и для $\text{Cu}_{2,30}\text{Al}_{0,177}\text{Mg}_{0,107}\text{S}$ отмечается неарениусовский тип температурной зависимости коэффициента сопряженной химической диффузии катионов и электронных дырок. Причиной является сильное различие температурных зависимостей электронной и ионной составляющих проводимости.

Список использованной литературы:

1. В.В. Горбачев. Полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}$. – М.: Металлургия, 1980. 132с.
2. В.М. Березин, Г.П. Вяткин. Суперионные полупроводниковые халькогениды. – Челябинск.: Изд. Ю.УрГУ, 2001. 135 с.
3. Якшибаев Р.А., Балапанов М.Х., Конев В.А. // Физика твердого тела, 1986. Т.28, №5. С.1566.
4. М.Х. Балапанов, Р.А. Якшибаев, И.Б. Зиннуров, Р.Ш. Мусалимов. / 8 Межд. Симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». –г. Сочи. 19-22 сент. 2005 г.: Сб. трудов. Ч.1. – Ростов н/Д: 2005. С. 183.
5. M. Kh. Valapanov, I. G. Gafurov, U. Kh. Mukhamed'yanov, R. A. Yakshibaev, and R. Kh. Ishembetov. // phys. stat. sol. (b). 2004. V.241, No. 1, P.114.
6. R.F. Kadrgulov, R.A. Yakshibaev, and M.A. Khasanov. // Ionics 2001. V.7. P.156.
7. M. Kobayashi, S. Ono, T. Kohda, H. Iyetomi, S. Kashida, T. Tomoyose. // Solid State Ionics. 2002. V.154–155. P.209.
8. K. Wakamura and I. Tsubota. // Solid State Ionics, 2000. V.130, N 3-4. P. 305.
9. В.Н.Чеботин. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989. 208 с.

Статья рекомендована к публикации 25.05.07