

ЭЛЕКТРОЗВУКОВЫЕ ВОЛНЫ, УДЕРЖИВАЕМЫЕ ДВИЖУЩИМСЯ ПОЛОСОВЫМ ДОМЕНОМ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ

© 1999 О.Ю. Ельмешкин, Н.С. Шевяхов

Ульяновское отделение Института радиотехники и электроники РАН

Обсуждаются особенности распространения междоменной щелевой электрозвуковой волны вдоль поперечно смещающегося в тетрагональном сегнетоэлектрике с постоянной скоростью полосового домена. В нерелятивистском квазистатическом приближении показано, что под влиянием движения полосового домена электрозвуковая волна из волны чисто поверхностного типа модифицируется в волну комбинированного подтекающе-оттекающего типа. Отмечается неодинаковый характер изменения параметров симметричной и антисимметричной моды электрозвуковой волны в результате движения полосового домена, проявляемый наиболее заметным образом в низкочастотной области спектра. Установлено, что в сегнетоэлектриках с высокой электромеханической связью масштаб локализации электрозвуковой волны в окрестности движущегося полосового домена не превышает нескольких длин волн, свидетельствуя об осуществимости трансляционного переноса электрозвуковой волны перемещающимся полосовым доменом.

Одно из характерных проявлений акустодоменного взаимодействия в полидоменных сегнетоэлектрических кристаллах состоит в способности доменных границ (ДГ) удерживать акустические волны [1-4]. В практическом отношении она привлекательна тем, что ввиду возможности направленного изменения доменной структуры сегнетоэлектриков внешним воздействием (электрическим полем, механическим нагружением, температурным нагревом и пр.), позволяет разрабатывать на основе регулярных доменных структур различного типа управляемые (перестраиваемые) устройства обработки сигнальной информации [5]. Несмотря на усилившийся в связи с этим интерес к акустодоменным волноводным эффектам, их рассмотрение ограничивалось до сих пор случаем только стационарного (фиксированного) положения ДГ. Между тем очевидно, что в ходе регулировок или переключений управляемых акустодоменных устройств из-за перестройки доменной структуры кристалла приходится, вообще говоря, считаться с перемещением ДГ. Движение ДГ можно рассматривать и как результат “срыва” доменной структуры кристалла в режиме неустойчивого, нештатного функционирования устройства. По указанным обстоятельствам, а также в связи с

расширением сферы приложений и поиском дополнительных возможностей обработки информации интересно рассмотреть влияние движения ДГ на свойства удерживаемых ими акустических волн.

Настоящую проблему обсудим на примере чисто сдвиговых, ортогонально-поляризованных к плоскости распространения xOy электрозвуковых поверхностных волн, удерживаемых в тетрагональном сегнетоэлектрике поперечно смещающимся со скоростью $\vec{V}_D \parallel y$, $\vec{V}_D = \text{const}$ полосовым доменом толщиной d с границами 180-градусного типа. Оценка волноведущих качеств движущегося полосового домена представляется наиболее актуальной потому, что именно полосовой домен выступает обычно основным элементом регулярной структуры полидоменных сегнетоэлектриков [6]. К тому же в управляемых акустодоменных устройствах вообще предпочитают использовать кристаллы с одиночным полосовым доменом [5].

Примем, что сегнетоэлектрик имеет кристаллографическую установку с осью $4 \parallel z$ лабораторной системы отсчета $xOyz$ и содержит полосовой домен с (010)-ориентированными стенками пренебрежимо малой, в масштабе длин волн, толщиной. Для кристаллов типа $BaTiO_3$ это оправдывается во всем

диапазоне ультразвуковых частот. Чтобы исключить возможные процессы перестройки ДГ в ходе смещения, будем полагать, что сегнетоэлектрик находится вдали от фазового перехода, а скорости V_D не очень близки к звуковому черенковскому пределу. В оговоренных условиях границы полосового домена можно рассматривать как бесструктурные и геометрически тонкие, с текущими координатами $y_1 = V_D t$, $y_2 = V_D t + d$, где t - время.

По сложившейся традиции [1,3,4] сегнетоэлектрик рассматриваем как пьезокристалл, двойнивающийся в плоскостях $y = y_{1,2}$. Антипараллельность полярных направлений 4 вдоль оси z в домене и за его пределами выразим изменением знака пьезомодуля e_{15} : $e_{15} = e$ при $y_1 < y < y_2$, $e_{15} = -e$ при $y < y_1$ и $y > y_2$, где e - величина пьезомодуля монодоменного кристалла. В остальном различия в свойствах между выделенными областями кристалла отсутствуют.

Построение собственного решения в виде электрорезонансной волны, удерживаемой движущимся полосовым доменом, предполагает переход в систему покоя полосового домена $\tilde{x}0\tilde{y}\tilde{z}$. В ней полосовой домен выглядит неподвижным, тогда как кристалл предстает как среда, подвергаемая, как целое, непрерывному поперечному “сносу” со скоростью V_D в сторону, противоположную фактическому перемещению. “Движение” среды означает, вообще говоря, релятивистский характер решения. Однако ввиду очевидных ограничений $V_D/c_t \ll 1$, $c_t/c \ll 1$ и оговоренного выше условия $V_D < c_t$ (c -скорость света, c_t - скорость сдвиговых волн в монодоменном кристалле) релятивистские поправки в уравнениях электродинамики [7] и теории упругости [8], а также в материальных соотношениях Минковского для пьезоэлектрической среды, будут не выше обычно отбрасываемых поправок на запаздывание электрических полей [1,3]. Поэтому в нерелятивистском квазистатическом приближении для связи координат лабораторной системы отсчета и системы покоя полосового домена можно использовать преобразование Галилея

$$\tilde{x} = x, \quad \tilde{y} = y - V_D t, \quad \tilde{z} = z, \quad \tilde{t} = t, \quad (1)$$

а в качестве исходных уравнений элект-

роупругости в лабораторной системе отсчета взять отвечающие принятым условиям распространения сдвиговых волн, известные уравнения [1,3]:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = c_t^2 \nabla^2 \mathbf{u}, \quad \nabla^2 \Phi = 0, \\ \varphi = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \mathbf{u} + \Phi, \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}_j}{\partial t^2} = c_t^2 \nabla^2 \mathbf{u}_j, \quad \nabla^2 \Phi_j = 0, \\ \varphi_j = -\frac{4\pi e}{\varepsilon} \mathbf{u}_j + \Phi_j. \quad (3)$$

Здесь \mathbf{u} , φ - сдвиговые смещения и потенциал электрического поля в полосовом домене при $y_1 < y < y_2$, \mathbf{u}_j и φ_j - сдвиговые смещения и потенциалы электрического поля вне полосового домена при $y < y_1$ и $y > y_2$, $\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$, ε - диэлектрическая проницаемость кристалла, Φ и Φ_j - части потенциалов, представляющие электростатические поля рассеяния, индуцируемые с границ полосового домена пьезополяризационными зарядами. Выбор номера области за пределами полосового домена подчиним условию: $j=1$ при $y < y_1$, $j=2$ при $y > y_2$.

Граничные условия выражают непрерывность сдвиговых смещений, сдвиговых напряжений T_{yz} , потенциалов и D_y - компонент электрических индукций на границах домена. Существенно, что они не содержат временных производных и в соответствии с вытекающей из (1) заменой дифференциальных операторов

$$\partial / \partial x \rightarrow \partial / \partial \tilde{x}, \quad \partial / \partial y \rightarrow \partial / \partial \tilde{y}, \\ \partial / \partial t \rightarrow \partial / \partial \tilde{t} - V_D \partial / \partial \tilde{y}, \quad (4)$$

не меняя своего вида при переходе в систему покоя полосового домена, переносятся на плоскости $\tilde{y} = \tilde{y}_j$, где $\tilde{y}_j = (j-1) \cdot d$, $j=1,2$. Напишем их сразу в системе покоя полосового домена:

$$(\mathbf{u} - \mathbf{u}_j) \Big|_{\tilde{y}=\tilde{y}_j} = 0, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{y}} - \frac{\partial \Phi_j}{\partial \tilde{y}} \right) \Big|_{\tilde{y}=\tilde{y}_j} = 0,$$

$$\left(\frac{4\pi e}{\varepsilon} \mathbf{u} + \Phi \right) \Big|_{\tilde{y}=\tilde{y}_j} = \left(-\frac{4\pi e}{\varepsilon} \mathbf{u}_j + \Phi_j \right) \Big|_{\tilde{y}=\tilde{y}_j}, \quad (5)$$

$$\left(\lambda^* \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \tilde{y}} + e \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{y}} \right) \Big|_{\tilde{y}=\tilde{y}_j} = \left(\lambda^* \frac{\partial \mathbf{u}_j}{\partial \tilde{y}} - e \frac{\partial \Phi_j}{\partial \tilde{y}} \right) \Big|_{\tilde{y}=\tilde{y}_j}.$$

Опуская связи полных потенциалов с потенциалами полей рассеяния, из уравнений (2), (3) на основании (4) получим аналогичным образом в системе покоя полосового домена

$$\left[\frac{1}{c_t^2} \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} - V_D \cdot \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \right)^2 - \tilde{\nabla}^2 \right] \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{u}_j \end{pmatrix} = 0, \quad \tilde{\nabla}^2 \begin{pmatrix} \Phi \\ \Phi_j \end{pmatrix} = 0, \quad (6)$$

где $\tilde{\nabla}^2 = \partial^2 / \partial \tilde{x}^2 + \partial^2 / \partial \tilde{y}^2$.

Решение уравнений (6) ищем в виде $\exp(i(k_{||} \tilde{x} - \Omega \tilde{t}))$. Замечая, что для потенциалов Φ, Φ_j характеристическими коэффициентами соответствующих дифференциальных уравнений служат величины $q = \pm k_{||}$, а для \mathbf{u}, \mathbf{u}_j - величины $q = i k_{||} \pm s$, с учетом требования ограниченности \mathbf{u}, Φ при $0 < \tilde{y} < d$, а \mathbf{u}_j, Φ_j - при $\tilde{y} < 0$, если $j = 1$ и при $\tilde{y} > d$, если $j = 2$, напишем:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_j &= U_j e^{i\xi} e^{i k_{||} \tilde{y}} \exp[(-1)^{j+1} s \tilde{y}], \\ \mathbf{u} &= e^{i\xi} e^{i k_{||} \tilde{y}} [V e^{-s \tilde{y}} + W e^{s \tilde{y}}], \\ \Phi_j &= F_j e^{i\xi} \exp[(-1)^{j+1} k_{||} \tilde{y}], \\ \Phi &= e^{i\xi} [A e^{-k_{||} \tilde{y}} + B e^{k_{||} \tilde{y}}]. \end{aligned} \quad (7)$$

В выражениях (7) $\xi = k_{||} \tilde{x} - \Omega \tilde{t}$ - фаза колебаний электрозвуковой волны вдоль полосового домена, а Ω - частота колебаний в системе его покоя. Величины $k_{||}$ и k_{\perp} имеют смысл продольной и поперечной составляющей волнового вектора электрозвуковой волны $\vec{k} = \vec{k}_{||} + \vec{k}_{\perp}$ по отношению к границам полосового домена.

При этом $k_{\perp} = \frac{\Omega}{c_t} \cdot \frac{\beta}{1 - \beta^2}$,

$$s = \frac{1}{1 - \beta^2} \cdot \sqrt{k_{||}^2 \cdot (1 - \beta^2) - \frac{\Omega^2}{c_t^2}}, \quad (8)$$

где $\beta = V_D / c_t$.

Подстановка выражений (7) в граничные условия (5) приводит к однородной системе алгебраических уравнений для амплитуд. Требование ее разрешимости единственным образом, выражаемое равенством нулю детерминанта, позволяет написать

$$Y^2 (1 - e^{-2\alpha})(1 - e^{-2\sigma}) - 2Y(1 - e^{\sigma} e^{-\alpha} \cos k_{\perp} d) + 1 = 0. \quad (9)$$

Данное равенство устанавливает дополнительную к (8) связь между спектральными параметрами решения $s, k_{\perp}, k_{||}, \Omega$ и по принятой в теории электрозвуковых волн [1-4] терминологии может быть названо дисперсионным соотношением для электрозвуковой волны, удерживаемой движущимся полосовым доменом. В (9) обозначено: $Y = \alpha K^2 / \sigma$, $\alpha = k_{||} d$, $\sigma = s d$, $K^2 = 4\pi e^2 (\varepsilon \lambda^*)^{-1}$ - квадрат коэффициента электромеханической связи сегнетоэлектрика, $\lambda^* = \rho c_t^2 \equiv \lambda + 4\pi e^2 / \varepsilon$, ρ - плотность, λ - модуль сдвига.

Разрешая (9) относительно Y , можно сделать заключение о существовании двух независимых спектральных ветвей (мод) электрозвуковой волны с дисперсионными соотношениями

$$j(1 - e^{-2\alpha})(1 - e^{-2\sigma}) K^2 = s \{ (1 - e^{\sigma} e^{-\alpha} \cos k_{\perp} d) \pm [(1 - e^{\sigma} e^{-\alpha} \cos k_{\perp} d)^2 - (1 - e^{-2\alpha})(1 - e^{-2\sigma})]^{1/2} \} \quad (10)$$

Аналогичный вывод был получен в работе [3] для случая статического полосового домена из анализа уравнения

$$\sigma = \alpha K^2 (1 \pm e^{-\alpha})(1 \mp e^{\sigma}). \quad (11)$$

Можно показать, что оно получается, как следует ожидать, из уравнения (10), если в соответствии с условием $V_D = 0$ принять $k_{\perp} = 0$.

Основываясь на характере распределения смещений \mathbf{u} по толщине полосового домена дисперсионные спектры (11) идентифицировались в [3] с симметричной и

(верхние знаки) и антисимметричной (нижние знаки) модой колебаний междоменной щелевой электрорезонансной волны. Первая из них существует во всем спектральном диапазоне $\omega > 0$ и при отсутствии пьезоэффекта трансформируется в плоскую однородную сдвиговую волну. Диапазон существования антисимметричной моды имеет нижнюю границу $\omega_m \sim 1/K^2$, т. е. $\omega > \omega_m$. Характерно, что ветви спектра обеих мод лежат в секторе между линейными спектрами объемных сдвиговых волн $\Omega = c_t k_{\parallel}$ и поверхностных сдвиговых волн на уединенной 180-градусной ДГ

$\Omega = c_t k_{\parallel} \cdot \sqrt{1 - K^4}$, приближаясь асимптотически, по мере роста частоты к последнему из них. Эти особенности поведения мод сохраняют силу при учете движения полосового домена. Однако из-за неколлинеарности волнового вектора электрорезонансной волны границам домена распределение смещений по его толщине уже теряет выраженные геометрические признаки и сохраняемые названия мод приобретают условный смысл.

Выражения (7) показывают, что из-за обусловленного движением домена радиационного фазового множителя $\exp(i k_{\perp} \tilde{y})$ электрорезонансная волна приобретает вид волны, подтекающей к домену при $\tilde{y} < 0$ и, напротив, - оттекающей от домена при $\tilde{y} > d$. Связанный с этим поперечный поток энергии призван компенсировать происходящий встречно перенос энергии средой из-за “сноса”, чтобы обеспечить стационарность продольного распространения электрорезонансной волны: $k_{\parallel} > 0$. Свойство граничной локализации волны по разные стороны полосового домена при этом сохраняется.

Особенности изменения граничной локализации электрорезонансной волны под влиянием движения полосового домена демонстрируют на рис. 1 зависимости приведенного коэффициента амплитудного спада σ от ω , полученные численным решением уравнений (8), (10) для кристалла BaTiO_3 с параметрами $K^2 = 0.38$, $c_t = 3.4 \cdot 10^3$ м/с при значениях $\beta = 0$ (штриховые кривые) и $\beta = 0.9$ (сплошные кривые). Хорошо видно, что симметричная мода (кривые 1) сильнее подвер-

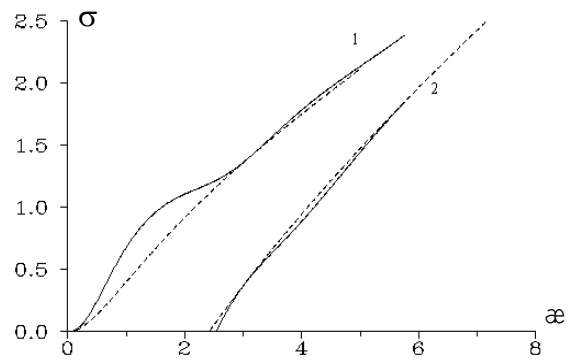


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента амплитудного спада электрорезонансной волны

жена влиянию движения полосового домена, которое способствует заметному усилению её локализации на низких частотах. Антисимметричная мода (кривые 2) претерпевает при этом относительно слабую делокализацию.

Соответствующие условиям расчета кривых рис. 1 частотные зависимости $\Omega = \Omega(k_{\parallel})$ электрорезонансной волны показаны на рис. 2. Здесь кривые 1 соответствуют случаю статического полосового домена ($\beta = 0$), а кривые 2 получены при $\beta = 0.9$. Спектры симметричных и антисимметричных мод даны штриховыми и сплошными кривыми. Влияние движения полосового домена отразится преимущественно уменьшением наклона частотных зависимостей. Это объясняется тем, что вытекающая из (7) с учетом (1) связь частоты Ω колебаний с частотой ω задающего генератора (лабораторная система отсчета) имеет вид $\Omega = \omega - k_{\perp} V_D$, где всегда $k_{\perp} V_D > 0$. Отсюда ввиду (8) получаем $\Omega = \omega (1 - \beta^2)$.

Уместно заметить, что частотная диспер-

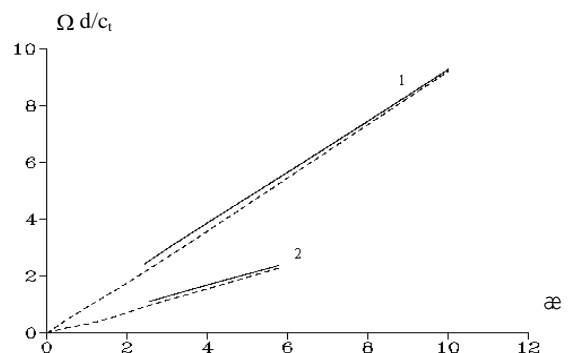


Рис. 2. Частотные зависимости спектра электрорезонансных волн, удерживаемых полосовым доменом при $b = 0$ (кривые 1) и $b = 0.9$ (кривые 2)

сия электрорезонансных волн выражена слабо и для антисимметричной моды практически отсутствует. Выполнение условия $\omega > \Omega$ при $\beta > 0$ можно интерпретировать как следствие доплеровского сдвига частот при регистрации колебаний электрорезонансной волны. Существенно, что оно не зависит от положения приемника по отношению к движущемуся полосовому домену. Данное обстоятельство представляется прямым следствием того факта, что ультразвуковая волна, сцепляясь с полосовым доменом посредством пьезополяризационных зарядов на его границах, вовлекается в движение по оси у полосовым доменом. Поэтому, если даже приемник располагается в области $\tilde{y} < 0$ и полосовой домен удаляется, он продолжает реагировать на колебания той части поля электрорезонансной волны, которая набегаёт на него.

Численные оценки показывают, что при $\beta < 0.3$ масштаб локализации электрорезонансной волны полосовым доменом для кристаллов с высокой электромеханической связью $K^2 \leq 0.5$ не превышает двух-трех длин волн. Таким образом, имеется реальная возможность трансляционного переноса электрорезонансных волн движущимся полосовым доменом, что интересно для приложений.

В заключение выражаем благодарность Филиппову О.Э. за помощь в численных расчетах.

Работа выполнена в рамках проекта А 0065 ФЦП "Интеграция".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maerfeld C., Tournois P. Pure shear elastic surface wave guided by the interface of two semi-infinite media // Appl. Phys. Lett. 1971. № 14. P. 117.
2. Кессених Г.Г., Любимов В.Н., Санников Д. Г. Поверхностные упруго-поляризационные волны на доменных границах в сегнетоэлектриках // Кристаллография. 1972. Вып. 3. С. 591.
3. Любимов В. Н., Санников Д.Г. Поверхностные акустические волны на 180-градусных доменных границах в сегнетоэлектриках типа титаната бария // Кристаллография. 1979. Вып. 1. С. 5.
4. Xingjiao Li, Yibing Li, Yiwu Lei, Cross L.E. The ferroelectric domain layer interface wave in multiple domain layered structure // Journ. Appl. Phys. 1991. № 5. P. 3209.
5. Алексеев А.Н. Акустодоменные взаимодействия в монокристаллах молибдата гадолия и перспективы их технических применений // Изв. АН. Сер. физ. 1993. № 6. С. 92.
6. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. М.:ВШ, 1970. 271 с.
7. Паули В. Теория относительности. М.: Наука, 1983. 336 с.
8. Гольденблат И.И. Нелинейные проблемы теории упругости. М.:Наука.336 с.

ELECTROACOUSTIC WAVES WHICH ARE SUPPORTED BY STRIP DOMAIN THAT IS MOVING IN FERROELECTRIC CRYSTAL

© 1999 O.Yu. El'meshkin, N.S. Shevyakhov

Ul'yanovsk Branch of Institute Radio Engineering and Electronics
of Russian Academy of Sciences

The paper discusses peculiarities of between-domain fissure electroacoustic wave, which propagates along strip domain, while this domain moves uniformly in tetragonal ferroelectric. A non-relativistic quasistatic approximation shows that this electroacoustic wave of surface type is transformed to the wave of combined inflow/outflow leakage type under influence of the strip domain movement. Unequal behaviour of symmetrical and antisymmetrical modes of electroacoustic wave parameters alteration in the result of the strip domain movement is noted. This behaviour is most appreciable for the low-frequency spectral region. It is ascertained that within the ferroelectrics, which have high electromechanical connexion, the electroacoustic wave localization scope in the vicinity of the moving strip domain is lesser than a few of wavelength. This indicates the possibility of electroacoustic wave transmission transferring by the moving strip domain.

ОБРАЗОВАНИЕ И ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ $RbCu_4Cl_3I_2$

© 1999 Г.И. Остапенко¹, Л.Г. Веселова²

¹ Ульяновское отделение Института радиотехники и электроники РАН

² Ульяновская государственная сельскохозяйственная академия

Проанализированы причины значительного отличия электронной проводимости для образцов твердого электролита $RbCu_4Cl_3I_2$, приготовленных в различных условиях. Выдвинуто предположение, что величина электронной проводимости зависит от количества электронных дефектов, возникающих при окислении $RbCu_4Cl_3I_2$ в процессе его приготовления. Рассмотрены соответствующие квазихимические реакции.

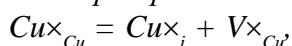
Из экспериментов с ячейкой Вагнера было выяснено, что концентрация электронных дефектов в исследованном образце $RbCu_4Cl_3I_2$ составляет $1,25 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Коэффициент диффузии электронных дефектов равен $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при их проводимости $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Расчетная величина потенциала стеклоуглеродного электрода после электрохимического разложения $RbCu_4Cl_3I_2$ ($0,606 \text{ В}$) удовлетворительно совпадает с экспериментальной величиной ($0,58 \text{ В}$), что свидетельствует об адекватности рассмотренной модели возникновения электронных дефектов при приготовлении $RbCu_4Cl_3I_2$.

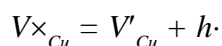
Введение

Твердый электролит $RbCu_4Cl_3I_2$ наряду с высокой ионной проводимостью по ионам Cu^+ обладает электронной проводимостью. Если величина ионной проводимости практически одинакова для образцов $RbCu_4Cl_3I_2$, исследованных различными авторами, то величины электронной проводимости значительно отличаются ($10^{-16} \dots 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [1-3]). Здесь анализируются возможные причины, от которых может зависеть величина электронной проводимости $RbCu_4Cl_3I_2$.

Твердый электролит $RbCu_4Cl_3I_2$ имеет широкую запрещенную зону ($E > 3 \text{ эВ}$ [1]), поэтому возникновение в нем ощутимой собственной электронной проводимости маловероятно. Однако *J.Schmidt* и *J.Bazan* [4] для стехиометрического CuI , входящего в состав $RbCu_4Cl_3I_2$, предлагают следующий механизм образования электронных дефектов (в обозначениях *Ф.Крегера* и *Х.Винка* [5]):



т.е. ион Cu^+ из узла ($Cu \times_{Cu}$) переходит в междоузлие ($Cu \times_i$) с образованием нейтральной вакансии $V \times_{Cu}$. Затем эта вакансия ионизируется

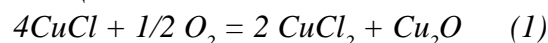


с образованием отрицательно заряженной вакансии V'_{Cu} и дырки $h \cdot$. Энергия образования дырки составляет $0,29 \text{ эВ}$.

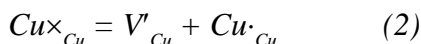
Однако, как было сказано выше, интервал дырочной проводимости $RbCu_4Cl_3I_2$ составляет несколько порядков величин. Это характерно для примесной проводимости. Поэтому рассмотрим пути появления примесей в $RbCu_4Cl_3I_2$. Обычно $RbCu_4Cl_3I_2$ готовят плавлением смеси $RbCl$, $CuCl$ и CuI с последующим длительным отжигом при $130 \dots 200^\circ \text{C}$ [2,6]. При синтезе галогенидов меди и приготовлении $RbCu_4Cl_3I_2$ могут происходить химические реакции, приводящие к появлению примесей в $RbCu_4Cl_3I_2$. Эти примеси приводят к возникновению атомных и электронных дефектов в решетке $RbCu_4Cl_3I_2$ и появлению электронной проводимости.

Рассмотрим некоторые из этих реакций. В основном это реакции окисления галогенидов меди кислородом воздуха, который в небольших количествах присутствует даже при вакуумировании. Для упрощения будем рассматривать $RbCu_4Cl_3I_2$ как смесь индивидуальных галогенидов.

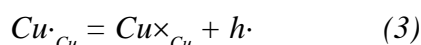
Реакция окисления $CuCl$:



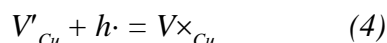
Здесь два атома меди уходят на поверхность кристалла $CuCl$ и образуют решетку Cu_2O . В глубине кристалла $CuCl$ образуются отрицательно заряженные вакансии V'_{Cu} . $CuCl$ и $CuCl_2$ имеют практически одинаковую упаковку ионов Cl^- [7] и образуют твердые растворы [8]. Поэтому $CuCl_2$, по-видимому, не образует индивидуальную решетку. Следовательно, в узлах решетки, обычно занимаемых Cu^+ -ионами ($Cu \times_{Cu}$), образуются Cu^{2+} - ионы ($Cu \cdot_{Cu}$). Тогда реакцию (1) можно записать:



Далее возможна реакция диссоциации Cu^{2+} :



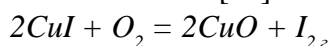
и захвата дырки отрицательно заряженной вакансией:



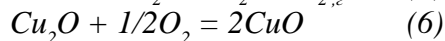
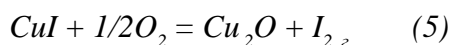
с образованием V - центра.

Е. Нимон и др. [9] полагают, что имеет место только реакция (2) и в ячейке Вагнера осуществляется перенос ионов Cu^{2+} термически активированными перескоками электронных носителей между ионами меди различной валентности. Однако *C. Schwab* и *A. Goltzene* [7] отмечают, что в монокристаллах $CuCl$ методом ЭПР не обнаружены равновесные ионы Cu^{2+} и V - центры. Следовательно, в $CuCl$ имеет место реакция (3) и не протекает реакции (4).

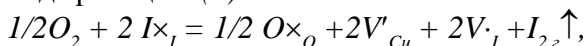
Реакция окисления CuI [10]:



по-видимому, происходит в две стадии [11]:



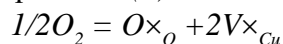
Вероятно, при протекании реакции (5) на поверхности кристалла CuI строится решетка Cu_2O , а внутри кристалла возникают заряженные вакансии меди V'_{Cu} и иода V'_I . Тогда реакцию (5) можно записать:



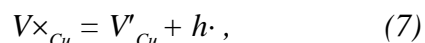
где: $I \times_I$ есть I^- в решетке CuI , $O \times_O$ -ион O^{2-} в решетке Cu_2O . Ассоциация вакансий меди и иода должна привести к разрыхлению кристалла CuI .

При температурах менее $270^\circ C$ закись меди, образовавшаяся на поверхности зерен CuI , содержит избыток кислорода [12], т.е.

имеет место реакция (6):

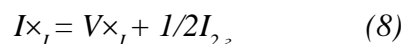


Следовательно, при таких температурах CuO не образует индивидуальную решетку, но образует твердые растворы $Cu_2O - CuO$ [13], т.е. окислы переменного состава $Cu_{2-x}O$. При этом часть нейтральных вакансий диссоциирует:



что и обеспечивает дырочную проводимость Cu_2O .

При повышенных температурах и вакууме из CuI может испаряться иод [14]. Эту реакцию можно записать:



Возникшая нейтральная вакансия иода ($V \times_I$) может диссоциировать



с образованием избыточного электрона e' .

Практически все приведенные выше реакции создают вакансии в решетке $RbCu_4Cl_3I_2$ и электронные дефекты при его приготовлении. Вакансии теоретически должны привести к увеличению ионной проводимости $RbCu_4Cl_3I_2$, однако на фоне и без того высокой ионной проводимости по ионам Cu^+ этот эффект, по-видимому, незаметен.

Реакции (3), (5) и (9) приводят к образованию дырок и избыточных электронов. Эти электроны, по-видимому, рекомбинируют с дырками. $RbCu_4Cl_3I_2$ имеет дырочную проводимость. Следовательно, реакции (3) и (7) превалируют над реакцией (9). Тем более, что при $200^\circ C$ давление паров иода над CuI очень невелико и составляет приблизительно 10^{-9} Па [15] и соответственно очень невелико количество образовавшихся по реакциям (8) и (9) избыточных электронов.

Таким образом, можно сделать вывод, что концентрация электронных дефектов зависит от процедуры приготовления $RbCu_4Cl_3I_2$. Эта концентрация особенно чувствительна к содержанию кислорода в реакционной среде. Следовательно, широкий интервал величин дырочной проводимости в $RbCu_4Cl_3I_2$ можно объяснить различиями условий его приготовления.

Формально, без конкретизации состояния электронных дефектов (Cu^{2+} или дырки), с учетом (3) будем записывать электронный

дефект как Cu^{2+} . Так проще записывать химические и электрохимические равновесия в $RbCu_4Cl_3I_2$.

Эксперимент

Исследовали $RbCu_4Cl_3I_2$, приготовленный по способу, описанному в работе [16].

Ячейки:

$Cu / RbCu_4Cl_3I_2 / C$ (стеклоуглерод) (10)

приготавливали в атмосфере сухого воздуха (осушитель P_2O_5) путем прессования при давлении $2,2 \cdot 10^8$ Па порошков $RbCu_4Cl_3I_2$ и меди к плоскому стеклоуглеродному диску диаметром 12 мм. В электролит помещали электрод сравнения из медной проволоки диаметром 0,2 мм. Поджим ячеек составлял примерно $3 \cdot 10^6$ Па. Перед измерениями ячейки прокачивали три часа при $140^\circ C$. Измерения проводили с помощью потенциостата П-5848 при комнатной температуре.

Результаты и дискуссия

На рис. 1 изображена квазистационарная вольт-амперная характеристика стеклоуглеродного электрода, построенная по результатам потенциостатических измерений. На рис. 2 изображена циклическая потенциодинамическая кривая электрохимического разложения $RbCu_4Cl_3I_2$ на стеклоуглеродном электроде (реверс потенциала при 0,67 В).

Рассчитаем равновесную концентрацию ионов Cu^{2+} в $RbCu_4Cl_3I_2$. Электроактивными частицами в $RbCu_4Cl_3I_2$ являются ионы Cu^+ и Cu^{2+} . Поэтому потенциал медного электрода в $RbCu_4Cl_3I_2$:

$$\varphi_{Cu} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + \frac{kT}{e} \ln \frac{[Cu^{2+}]_{Cu}}{[Cu^+]_{Cu}} \quad (11)$$

где: φ_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 есть стандартный потенциал пары Cu^{2+}/Cu^+ в $RbCu_4Cl_3I_2$;

$[Cu^{2+}]_{Cu}$ - концентрация Cu^{2+} у медного электрода;

$[Cu^+]_{Cu}$ - концентрация Cu^+ у медного электрода;

k - постоянная Больцмана;

T - температура;

e - заряд электрона.

Потенциал стеклоуглеродного электрода:

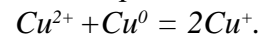
$$\varphi_C = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + \frac{kT}{e} \ln \frac{[Cu^{2+}]_C}{[Cu^+]_C} \quad (12)$$

Если предположить, что в $RbCu_4Cl_3I_2$: $[Cu^{2+}] \ll [Cu^+]$, то $[Cu^+]_{Cu} \approx [Cu^+]_C$ и из (11) и (12) э.д.с. ячейки (10):

$$\varphi_0 = \varphi_C - \varphi_{Cu} = \frac{kT}{e} \ln \frac{[Cu^{2+}]_C}{[Cu^{2+}]_{Cu}} \quad (13)$$

Следовательно, (10) есть концентрационная ячейка и φ_0 зависит от соотношения концентраций ионов Cu^{2+} у электродов.

Величина $[Cu^{2+}]_{Cu}$ определяется из равновесия химической реакции:



С использованием $\varphi_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,624$ В [17] при концентрации ионов Cu^+ в решетке $RbCu_4Cl_3I_2$ $[Cu^+] = 1,585 \cdot 10^{22}$ см⁻³ [6] из (11) можно получить:

$$[Cu^{2+}]_{Cu} = 4,17 \cdot 10^{11}$$
 см⁻³.

Подставляем эту величину в (13) и при $\varphi_0 = 0,5$ В (рис. 1) с учетом "решеточного насыщения" в $RbCu_4Cl_3I_2$:

$$[Cu^{2+}] + [Cu^+] = 1,585 \cdot 10^{22}$$
 см⁻³

получаем:

$$[Cu^{2+}]_C = 1,25 \cdot 10^{18}$$
 см⁻³.

Эта концентрация соответствует содержанию Cu^{2+} в $RbCu_4Cl_3I_2$ приблизительно 0,8% от всей меди в $RbCu_4Cl_3I_2$. С учетом образования твердых растворов $CuCl_2$ в $CuCl$ исследованный $RbCu_4Cl_3I_2$ имеет состав примерно $RbCu_{4,0,03}Cl_3I_2$. Эти данные хорошо соответствуют содержанию Cu^{2+} в $RbCu_4Cl_3I_2$ около 2% из измерений магнит-

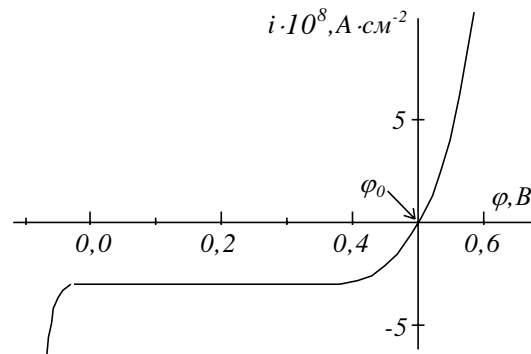


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика стеклоуглеродного электрода в $RbCu_4Cl_3I_2$ относительно медного электрода сравнения

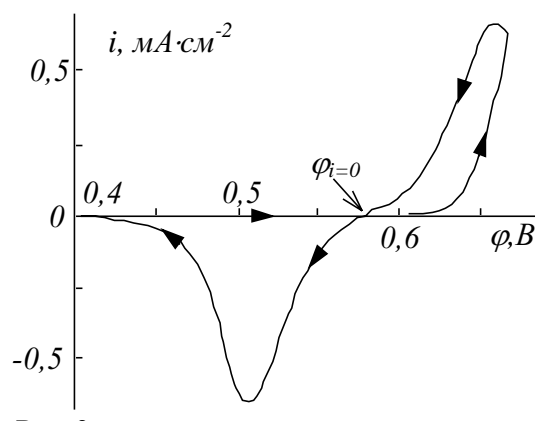


Рис 2. Вольтамперограмма электрохимического разложения $RbCu_4Cl_3I_2$ на стеклоуглеродном электроде. Скорость развертки потенциала 5 мВЧс⁻¹

ной восприимчивости [18].

(При использовании очень чистой $CuCl$, при прокаливании под вакуумом 0,1...1 Па с использованием атмосферы сухого аргона получен $RbCu_4Cl_3I_2$ высокой чистоты [19]. С этим $RbCu_4Cl_3I_2$ э.д.с. ϕ_0 в ячейке (10) равна приблизительно 10 мВ [17], что соответствует $[Cu^{2+}] = 6,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$).

В интервале потенциалов стеклоуглеродного электрода 0... ϕ_0 ионная проводимость по Cu^+ в ячейке (10) блокирована. Следовательно, горизонтальный участок вольт-амперной характеристики (рис. 1) есть предельный диффузионный ток i_{np} подведения Cu^{2+} к стеклоуглеродному электроду. С учетом реакции (3) проводимость по электронным дефектам исследуемого $RbCu_4Cl_3I_2$:

$$\sigma_{Cu^{2+}} \cong \sigma_h = \frac{eLi_{np}}{kT}$$

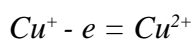
составляет $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, где: $L = 1 \text{ мм}$ есть толщина слоя $RbCu_4Cl_3I_2$ в ячейке (10).

Коэффициент диффузии ионов Cu^{2+} :

$$D_{Cu^{2+}} = \frac{\sigma_{Cu^{2+}}(kT/e^2)}{[Cu^{2+}]_c}$$

равен $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

При протекании тока на стеклоуглеродном электроде имеет место электрохимическая реакция:



справа налево при $\phi < \phi_0$ и слева направо при $\phi > \phi_0$. В последнем случае $[Cu^{2+}]$ у электрода увеличивается. Как только $[Cu^{2+}]$

превысит предел растворимости Cu^{2+} в $RbCu_4Cl_3I_2$, на поверхности электрода пойдет реакция анодного разложения $RbCu_4Cl_3I_2$ [20]:



После этой реакции при условии, что продукты реакции полностью покрывают поверхность электрода, одному иону Cu^{2+} из $RbCuCl_3$ соответствуют два иона Cu^+ из CuI . Следовательно здесь соотношение $[Cu^{2+}]_c / [Cu^+]_c = 0,5$. При этом соотношении потенциал стеклоуглеродного электрода, вычисленный по (12), должен быть равен 0,606 В. Однако экспериментальный бестоковый потенциал $\phi_{i=0}$ после разложения $RbCu_4Cl_3I_2$ равен 0,58 В. Различие между расчетным и измеренным бестоковыми потенциалами (26 мВ) незначительно. Это различие можно объяснить, например, различными коэффициентами активности ионов Cu^{2+} и Cu^+ в $RbCuCl_3$ и CuI соответственно, т.е. ошибкой при приравнивании активности и концентрации ионов.

Хорошее соответствие расчетных величин концентрации ионов Cu^{2+} в $RbCu_4Cl_3I_2$ с экспериментальными э.д.с. ячеек (10) и потенциалом электрохимического разложения электролита свидетельствует об адекватности рассмотренной модели возникновения электронных дефектов при приготовлении $RbCu_4Cl_3I_2$.

Работа выполнена в рамках проекта А 0065 ФЦП "Интеграция".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaney C., Shriver D., Whitmore D. Polarization Study on the Solid Electrolyte $Cu_{16}Rb_4I_{20-(7+x)}$ ($0 < x < 1$) // Solid State Ionics, 1981, vol. 5, p.505.
2. Takahashi T., Yamamoto O., Yamada H., Hayashi S. Solid-State Ionics: High Copper Ion Conductivity of the System $CuCl-CuI-RbCl$ // J. Electrochem. Soc., 1979, vol.126, p.1654.
3. Афанасьев М., Громов О., Компан М., Кузьмин А. Спектры отражения суперионного проводника $RbCu_4Cl_{3,25}I_{1,75}$ // Журн. техн. физики, 1987, т.57, вып.10, с.2054.
4. Schmidt J.A., Bazan J.C. Influence of $Cu(II)$ on the Electronic Conductivity in $g-CuI$ //

- Electrochim. Acta, 1986, vol.31, p.227.
5. Крезгер Ф. Химия несовершенных кристаллов // Мир, М: 1969.
 6. Geller S., Akridge J.R., Wilber S.A. Crystal Structure and Conductivity of the Solid Electrolyte α - $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ // Phys.Rev.B, 1979, vol.19, p.5396.
 7. Schwab C., Goltzene A. Cuprous Halides // Prog.Crystal Growth Charact., 1982, p.5233.
 8. Сафонов В.В., Миреев В.А., Дубина С.К., Баяндин Д.В. Журн. неорганической химии, 1985, т.30, вып.9, с.2372.
 9. Нимон Е.С., Львов А.Л., Сенотов А.А., Демахин А.Г., Придатко И.А. Перенос ионов меди (II) в твердом электролите $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3,25}\text{I}_{1,75}$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1984, т.20, вып.4, с.670.
 10. Neuburg H.J. Kinetics of Cuprous Iodide Oxidation with Air // Ind. Chem. Process Des. Develop., 1970, vol.9, No 2, p.285.
 11. Печковский В.В., Софронова А.В. Исследование термохимических превращений иодида меди // Журн. неорганической химии, 1965, т.10, вып.7, с.1513.
 12. Gray T., Savage S. // Discuss. Faraday Soc., 1950, vol.8, p.250.
 13. O'Keeffe M., Stone F.S. // Proc. Roy. Soc. 1962, vol.A267, p.501.
 14. Mrowec S., Rickert H. Über die Verdampfung von Jod aus festem Kupferjodid bei höheren Temperaturen // Z. Elektrochem., 1962, Bd.66, S.14.
 15. Joyce T.E., Rolinski E.J. A Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Cuprous Iodide // J. Phys. Chem., 1972, vol.76, p.2310.
 16. Громов О.Г., Калинин В.Т., Кузьмин А.П., Кунишина Г.Б. Способ получения твердого электролита для химического источника тока // Авт. свид. СССР №1124832, МКИ Н01М 6/18, 01.07.1983.
 17. Михайлова А.М., Укше Е.А. Потенциодинамическая вольтамперометрия инертного электрода в твердом электролите $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{3,25}\text{I}_{1,75}$ // Электрохимия, 1986, т.22, вып.5, с.702.
 18. Bhuniya R.C., Rao S.E., Samanta G. Magnetic Susceptibility and Electrical Conductivity in Cu^+ Ion Conductor // J. Phys. D: Appl. Phys., 1986, vol.19, p.1947.
 19. Вершинин Н.Н., Коваленко В.И., Малов Ю.И., Укше Е.А. Твердые электролиты с быстрым переносом ионов меди // Электрохимия, 1984, т.20, вып.6, с.850.
 20. Швецов В.С. Электрохимическое и химическое разложение твердых катионпроводящих электролитов // Второй Всес. симп.: Твердые электролиты и их аналитическое применение (17 - 19 сент. 1985), Свердловск, 1985, с.160.

FORMATION AND TRANSPORT OF ELECTRONIC DEFECTS IN THE SOLID ELECTROLYTE $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$

© 1999 G.I. Ostapenko¹, L.G. Veselova²

¹Ulyanovsk Branch of Institute Radio Engineering and Electronics
of Russian Academy of Sciences

²Ulyanovsk State Agricultural Academy

This paper analyses the reasons of considerable difference of electronic conductivity for $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ samples, which were prepared under different conditions by various authors. It is assumed that the value of electronic conductivity depends on quantity of electronic defects, which caused by oxidation of $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ during its preparation. The relevant quasi-chemical reactions are considered.

During experiments with Wagner's cell it was determined that the concentration of electronic defects in examined $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ sample is equal to $1,25 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The diffusion coefficient of electronic defects is equal to $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; their conductivity is $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

The estimated value of potential of vitreous-carbon electrode after electrochemical decomposition of $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ (0,606 V) coincides with the experimental value (0,58 V) satisfactorily. This confirms the adequacy of considered model of electronic defects formation during preparation of $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$.