

С.О. Юр'єв, М.В. Чекайло, С.І. Юшук, С.П. Дубельт, В.І. Лобойко

*Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів, Україна*

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ В ІОННО-ЕЛЕКТРОННИХ ПРОВІДНИКАХ Ag_8SnX_6 ($X = Se, S$)

В даній роботі наведені результати структурних і Sn^{119} мьосбауерівських (ЯГР) досліджень сполук Ag_8SnSe_6 та Ag_8SnS_6 в інтервалі температур $T = 295...470 K$.

Сполуки Ag_8SnSe_6 та Ag_8SnS_6 належать до сімейства аргіродитів. Властиві для таких сполук змішана електронно-іонна провідність і значна фоточутливість дозволяють розглядати їх як перспективний матеріал для практичного використання в електронних пристроях.

Монокристали Ag_8SnX_6 ($X = Se, S$) вирощували методом псевдо-сублімації. Блочні кристали отримували методом Бріджмена-Стокбаргера. Для мьосбауерівських вимірювань зразки Ag_8SnSe_6 та Ag_8SnS_6 збагачували до 6 мас. % по ізотопу Sn^{119} .

Проведені рентгеноструктурні дослідження показали, що низькотемпературна (β') фаза Ag_8SnSe_6 належить до кубічної просторової групи $Pmn21$. При температурі 356 K структура Ag_8SnSe_6 змінюється на кубічну гранецентровану $F\bar{4}3m$.

Розраховані з рентгеноструктурних даних атомні відстані $Sn-Se$ і кути $Sn-Se-Sn$ в кристалічній структурі Ag_8SnSe_6 вказують на їх незначну зміну при зростанні температури, що свідчить про незмінність атомного оточення іонів Sn^{4+} , що підтверджується також відсутністю квадрупольного розщеплення на ЯГР-спектрах та незначною залежністю ізомерного зсуву від температури.

Мьосбауерівські спектри Ag_8SnX_6 ($X = Se, S$) складаються з одиноких ліній. Значення ізомерного зсуву (δ) характерні для сполук чотиривалентного олова. При $T=295 K$ $\delta_1=1,28\pm 0,03$ мм/с та $\delta_2=1,51\pm 0,03$ мм/с відносно SnO_2 для Ag_8SnS_6 та Ag_8SnSe_6 , відповідно. Таке розходження в значеннях δ вказує на меншу густину s -електронів на ядрах олова в Ag_8SnS_6 , що очевидно пов'язано із зміною ковалентності хімічних зв'язків для атомів олова. В області температур $450 K < T < 456 K$ та $356 K < T < 365 K$ для сполук Ag_8SnS_6 і Ag_8SnSe_6 , відповідно, виявлено зміну відносної площі резонансних ліній, що можна пояснити зростанням амплітуди коливань атомів олова при фазовому переході першого роду, який супроводжується підвищенням рухливості іонів Ag^{1+} .