

03

## Влияние состава на электрические свойства низкотемпературных ионных проводников в системе $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$

© О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова, А.Л. Филиппов, Э.Ф. Шакиров, А.Н. Бабушкин, Л.Л. Нугаева

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: Olga.kobeleva@usu.ru

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2011 г.  
В окончательной редакции 25 января 2012 г.)

Синтезированы и исследованы электрические свойства халькогенидов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  ( $x = 0.5, 0.8, 0.9$ ) при низких температурах. Соединения такого типа являются электронно-ионными проводниками со смешанным характером проводимости. Показано, что замена части атомов серебра в соединении  $\text{AgGeAsSe}_3$  на атомы меди приводит к уменьшению полной проводимости, снижению доли ионной составляющей проводимости, значительному увеличению времен поляризации, повышению температуры начала заметного (по сравнению с электронным) вклада ионного переноса, понижению энергии активации носителей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. и гранта РФФИ № 10-02-96036.

### 1. Введение

Электропроводность стеклообразных и аморфных твердых электролитов часто превосходит электропроводность кристаллических твердых электролитов того же состава на несколько порядков, при этом считается, что она обусловлена миграцией одних и тех же ионов [1]. Выявление взаимосвязи параметров ионного транспорта и состава стекла позволяет установить причины таких различий и создать условия для прогнозирования свойств ионных проводников с высокими параметрами.

Работа посвящена изучению влияния нестехиометрии и легирования на электрические свойства стеклообразных халькогенидов в системе  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  ( $x = 0.5, 0.8, 0.9$ ), полученных из соединения  $\text{AgGeAsSe}_3$  ( $x = 1$ ) заменой части атомов серебра на атомы меди. Это соединение является практически стопроцентным ионным проводником с проводимостью по катионам  $\text{Ag}^+$  [2,3]. Широкие области взаимной твердой растворимости халькогенидов меди и серебра позволяют производить замещение по катионной и анионной подрешеткам, исследуя влияние размеров, массы, концентрации ионов на параметры ионного переноса. Измерения проведены в интервале температур 20–300 К.

### 2. Экспериментальные методы

Синтез осуществлялся сплавлением исходных компонентов в кварцевых ампулах, подробно методика синтеза описана в [4], стеклообразные материалы получены закалкой в ледяную воду.

Рентгеновская аморфность полученных материалов подтверждена рентгенографической аттестацией на дифрактометре Bruker D8 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). На дифрактограммах (рис. 1) наблюдаются гало в одних и тех

же областях углов. По мере роста содержания атомов меди (при равных условиях съемки) интенсивность рассеяния возрастает, появляется гало в окрестности  $15^\circ$ . Дифрактограммы являются типичными для стеклообразных халькогенидов в системах  $\text{Ag-Ge-As-S}$  и  $\text{Ag-Ge-As-Se}$  [5]. Аналогичную картину наблюдали в стеклах  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.335}\text{Se}_{0.335})_{100-x}$  [6], где основными структурными единицами являются пирамиды  $\text{AsS}_3$  и  $\text{AsSe}_3$ , при добавлении серебра его атомы связывают между собой эти пирамиды, образуя связи  $\text{S-Ag-S}$  и  $\text{Se-Ag-Se}$ .

Электрические свойства синтезированных соединений исследовались широко применяемым в физике конденсированного состояния методом импедансной спектроскопии [7,8] в интервале температур 20–300 К в области частот 200 Hz–200 kHz. Измерения импеданса проводились с помощью измерителя-анализатора импеданса RCL-2000.

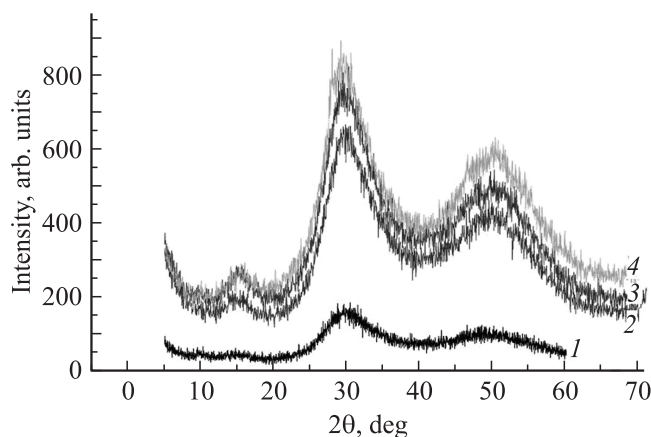


Рис. 1. Дифрактограммы соединений  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ .  $x$ : 1 — 1, 2 — 0.9, 3 — 0.8, 4 — 0.5.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Частотные зависимости электрических свойств. В связи с тем что рассматриваемые системы имеют существенный ионный перенос, при исследованиях на переменном токе необходимо учитывать влияние граничных эффектов электрод-образец и вклада измерительной ячейки.

Для выяснения влияния эффектов и выделения частотной области, в которой основной вклад в импеданс системы вносит образец, измерения импеданса при комнатной температуре проводились в ячейках с медными, графитовыми и серебряными электродами в широком диапазоне частот. На рис. 2 представлены типичные годографы импедансов ячеек с образцами.

Годографы четко разделяются на две области: высокочастотную (аппроксимация полуокружностью), эта область частот отражает свойства собственного образ-

ца [9], и низкочастотную (восходящие линии), характеризующую эффекты на границе образец-электрод.

При измерении импеданса в ячейке с медными электродами, которые, вероятно, являются частично обратимыми (по ионам меди), наблюдается более быстрое увеличение мнимой части импеданса с уменьшением частоты, чем в ячейке с графитовыми электродами. При высоких частотах значения импеданса от материала электродов не зависят. Для измерения температурных зависимостей электрических характеристик были выбраны частотные области, характеризующие свойства самого образца во всем исследуемом температурном интервале.

3.2. Температурные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости. Анализ температурных зависимостей проводимости, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь позволил установить температурные области начала заметного ионного переноса в материалах.

На рис. 3 представлены температурные зависимости электрических свойств для  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  ( $x = 0.9$ ).

При увеличении температуры от 80 до 190 К значения вещественной и мнимой частей импеданса, удельной электропроводности, тангенса угла потерь  $\delta$  и диэлектрической проницаемости меняются незначительно.

Энергия активации носителей в области температур 80–190 К составляет 0.002 eV, что свидетельствует о термической природе активации носителей. Переход от низких значений энергии активации носителей (при  $T < 190$  К) к более высоким (при  $T > 190$  К) обусловлен, по нашему мнению, резким ростом вклада ионного переноса в полную проводимость образца. В этой же области температур наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости.

Начиная с температуры 190 К наблюдается быстрое падение мнимой и рост вещественной части импеданса. На вещественной части импеданса наблюдаются максимумы в области температур, соответствующих началу ионной проводимости. Имеются также особенности в

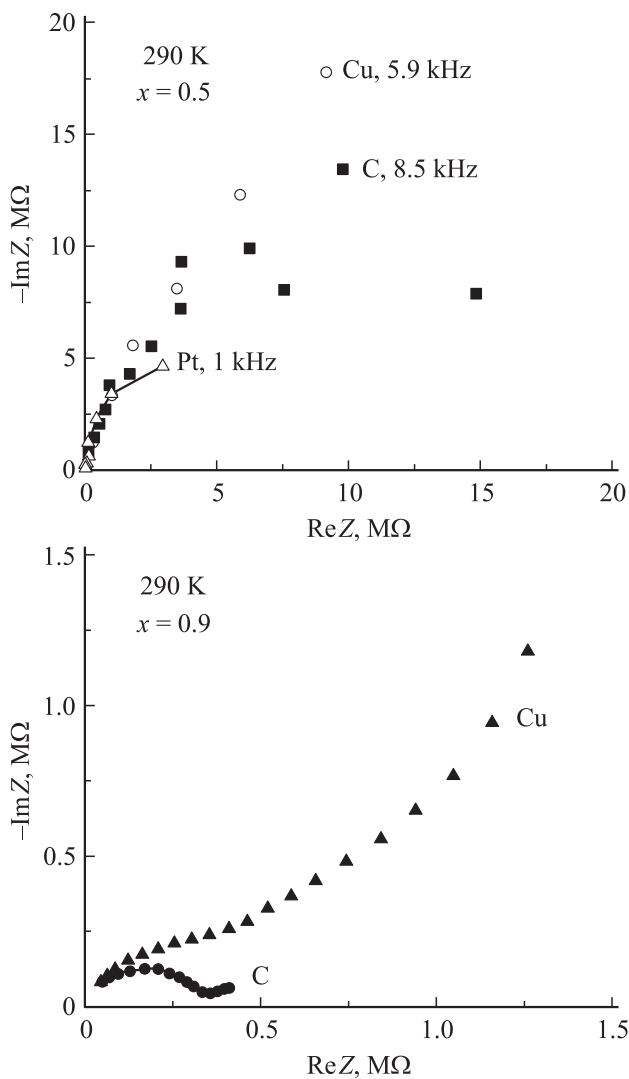


Рис. 2. Годографы импеданса ячеек с  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  ( $x = 0.5$  и  $0.9$ ), измеренные на разных электродах (Cu, C, Pt).

Таблица 1. Области температур начала ионного переноса, энергия активации и удельная электропроводность материалов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$

$x$	$T, \text{K}$	$E_a, \text{eV}$	$\sigma, \text{S/m}$ (при 300 К)
1.0	150–170	0.44 (170–300 К) 0.005 (78–115 К)	$1.1 \cdot 10^{-3}$
0.9	190–240	0.17 (250–300 К) 0.002 (78–180 К)	$1.2 \cdot 10^{-4}$
0.8	160–230	0.232 (230–300 К) 0.172 (160–190 К)	$1 \cdot 10^{-4}$
0.5	160–230	0.1 (230–300 К) 0.022 (20–130 К)	$3 \cdot 10^{-7}$

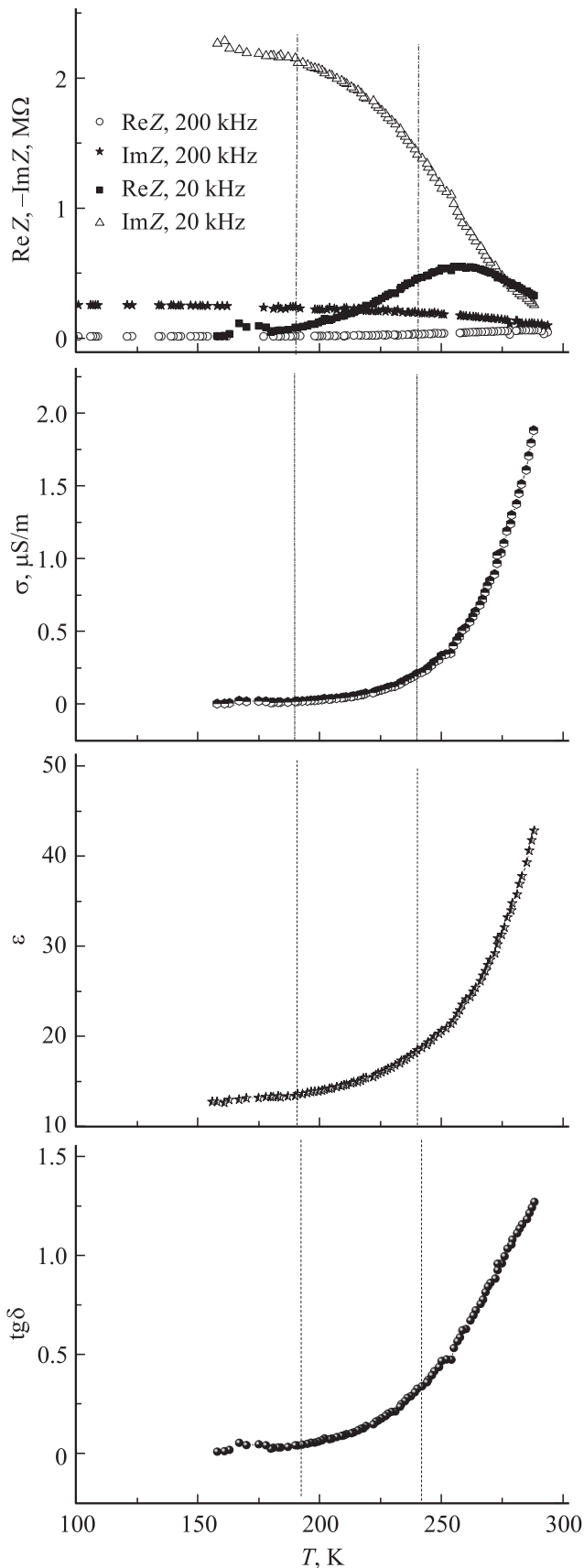


Рис. 3. Температурные зависимости электрических свойств для  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  ( $x = 0.9$ ,  $f = 20 \text{ kHz}$ ,  $T = 290 \text{ K}$ ).

поведении диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Подобным образом ведут себя все изученные материалы.

В табл. 1 указаны интервалы температур, соответствующие началу существенного ионного переноса, значения электропроводности и энергии активации изученных материалов.

3.3. Оценка доли ионного переноса в полной проводимости материала. Исследование зависимости электросопротивления от времени (поляризации) при приложении постоянной разности потенциалов к ячейке с блокирующими ионный вклад в проводимость электродами позволило оценить электронную и ионную составляющие проводимости (рис. 4). Значения ионного вклада в полную проводимость представлены в табл. 2 (в скобках указано напряжение, при котором проводились измерения).

С ростом количества меди в материалах  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  доля ионного вклада проводимости сначала падает, а затем возрастает. Аналогичную картину наблюдали при исследовании соединений  $0.15\text{Ag} \cdot x\text{Cu} \cdot (0.425-x/2)\text{As} \cdot (0.425-x/2)\text{Se}$ , в кото-

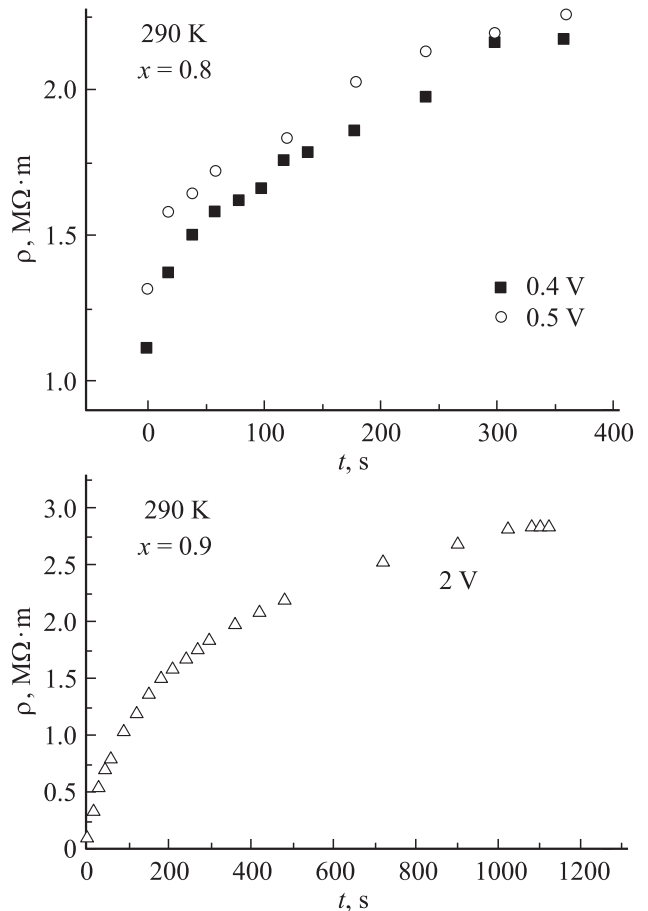


Рис. 4. Зависимости сопротивления от времени для  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  ( $x = 0.8$  и  $0.9$ ).

**Таблица 2.** Доля ионного компонента проводимости и время поляризации для  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ 

$x$	Доля ионного компонента проводимости	$t, \text{s}$
1.0	0.95 (0.2 V)	60 [1]
0.9	0.9 (1 V)	500
0.8	0.5 (1–2 V)	500
0.5	0.7 (15 V)	1000

рых при добавках меди от 1 до 5 at.% ионная проводимость уменьшалась, а после достижения 10 at.% снова начинала увеличиваться [10]. Это явление авторы интерпретировали в рамках топологической модели Филлипса и связали с фрагментацией кластеров и появлением дополнительных каналов миграции ионов серебра по межкластерным границам.

Времена поляризации в исследованных соединениях составляют от 60 до 1200 с в зависимости от величины постоянного напряжения и температуры (табл. 2). Парциальные проводимости по катионам серебра и меди, измеренные в ячейках с ионными фильтрами CuBr и AgGeAsSe<sub>3</sub>, показали, что для материала с  $x = 0.9$  доля проводимости по катионам серебра составляет 0.83, по катионам меди 0.09 при электронной доле 0.08. Оценки, полученные из измерений на постоянном токе в симметричной ячейке с блокирующими электродами, дают значение полного ионного переноса не менее 0.9, что согласуется с оценкой на основе измерений в ячейках с фильтрами.

#### 4. Выводы

1. Соединения системы  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  являются электронно-ионными проводниками со смешанным характером проводимости и ионным переносом как по ионам серебра, так и по ионам меди.

2. Замена части атомов серебра в соединении AgGeAsSe<sub>3</sub> на атомы меди в исследованных соединениях приводит к уменьшению полной проводимости, снижению доли ионного компонента проводимости, значительному увеличению времен поляризации, повышению температуры начала заметного ионного переноса, понижению энергии активации носителей.

#### Список литературы

- [1] А.К. Иванов-Шниц, И.В. Мулин. Ионика твердого тела. СПбГУ, СПб. (2000). 616 с.
- [2] Е.Р. Баранова, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева, А.Л. Воробьев. Патент РФ № 2066076, кл. Н 01С 7/00. Резистивный материал (1996).
- [3] В.Б. Злоказов, Н.В. Мельникова, Е.Р. Баранова, М.В. Перфильев, Л.Я. Кобелев. Электрохимия **28**, 10, 1523 (1992).
- [4] О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева. ЖТФ **77**, 1, 90 (2007).
- [5] Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин. Альтернативная энергетика и экология **5**, 56 (2007).
- [6] M. Krbal, S. Stehlik, T. Wagner, V. Zima, L. Benes, M. Frumar. J. Phys. Chem. Solids **68**, 958 (2007).
- [7] Ф.О. Иващишин, И.И. Григорчак. ФТТ **52**, 10, 1981 (2010).
- [8] Н.И. Сорокин. ФТТ **51**, 6, 1069 (2009).
- [9] Е.А. Укше, Н.Г. Букун. Твердые электролиты. Наука, М. (1977). 175 с.
- [10] Б.Л. Селезнев, Р.В. Каллион, Е.А. Бычков, Ю.Г. Власов. ФХС **17**, 1, 154 (1991).