

# Влияние состава на электрические свойства аморфных халькогенидов $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$

© О.Л. Хейфец<sup>¶</sup>, Э.Ф. Шакиров, Н.В. Мельникова, А.Л. Филиппов, Л.Л. Нугаева

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620000 Екатеринбург, Россия

(Получена 13 декабря 2011 г. Принята к печати 19 декабря 2011 г.)

Работа посвящена синтезу и исследованию электрических свойств аморфных халькогенидов  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  ( $x = 0.1, 0.4-0.6, 0.9$ ) при низких температурах. Исследования проведены с целью получения материалов с улучшенными характеристиками (увеличение доли ионного переноса, снижение температур его появления, увеличение величины проводимости). Синтезированные соединения являются электронно-ионными проводниками. Увеличение доли германия приводит к повышению температуры начала ионного переноса и к уменьшению удельной электропроводности.

## 1. Введение

Исследования быстрого ионного переноса в твердых телах (суперионной проводимости) начали интенсивно развиваться в последние десятилетия прошлого столетия в связи с широким использованием суперионных проводников в источниках тока. Развитие современной криоэлектроники требует создания новых полупроводниковых материалов с низкими температурами начала как электронного, так и ионного переноса электрического заряда. Поиск новых соединений для криогенной микроэлектроники в классе до сих пор мало исследованных сложных халькогенидов, в том числе ионных полупроводников с малым ионным током, является интересной и актуальной задачей [1–3].

С практической точки зрения материалы с высокой ионной проводимостью представляют интерес для использования в качестве функциональных электродов различных устройств. Так, в настоящее время эти материалы уже используют в малогабаритных энергоёмких источниках тока, в различных датчиках составов с ионной проводимостью, стабильных в нужном интервале температур и в данной среде.

Электрическая проводимость стеклообразных и аморфных твердых электролитов часто превосходит электропроводность кристаллических твердых электролитов того же состава на несколько порядков, причем считается, что электропроводность как тех, так и других обусловлена миграцией одних и тех же ионов. Взаимосвязь процессов ионного транспорта и строения стекол представляет большой интерес.

В рамках поиска материалов, которые можно использовать в качестве электродов с оптимальной электронно-ионной проводимостью или электролитной среды для источника тока, исследовали влияние нестехиометрии на ионную проводимость  $\text{AgGeAsS}_3$  (ионный проводник с долей ионной проводимости 0.992 [1–3]).

В данной работе синтезированы и аттестованы многокомпонентные халькогениды  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  с  $x = 0$ ,

0.1, 0.4–0.9. Исследованы электрические свойства (импеданс, температурные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости, временная зависимость удельного сопротивления) синтезированных соединений с  $x = 0.1, 0.4-0.6, 0.9$  при температурах 20–300 К. Проведен анализ влияния состава соединений на их электрические свойства.

## 2. Экспериментальные методы и аттестация образцов

Синтез всех соединений проводился с помощью ампульной технологии в режиме ступенчатого нагрева в течение 14 суток. Максимальная температура синтеза составляла 1000°C. Стеклообразные соединения были получены закалкой путем погружения ампул с расплавом в ледяную воду от температуры 790°C.

Рентгеноструктурная аттестация была проведена на рентгеновских дифрактометрах Shimadzu XRD 6000, Shimadzu 7000, Bruker D8 (Томский материаловедческий центр, Институт химии твердого тела УрО РАН, УрФУ).

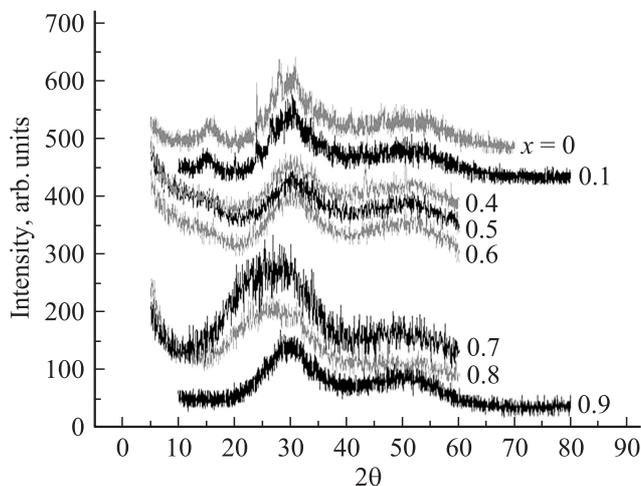


Рис. 1. Дифрактограммы соединений  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.4-0.9$ ).

<sup>¶</sup> E-mail: olga.kobeleva@usu.ru

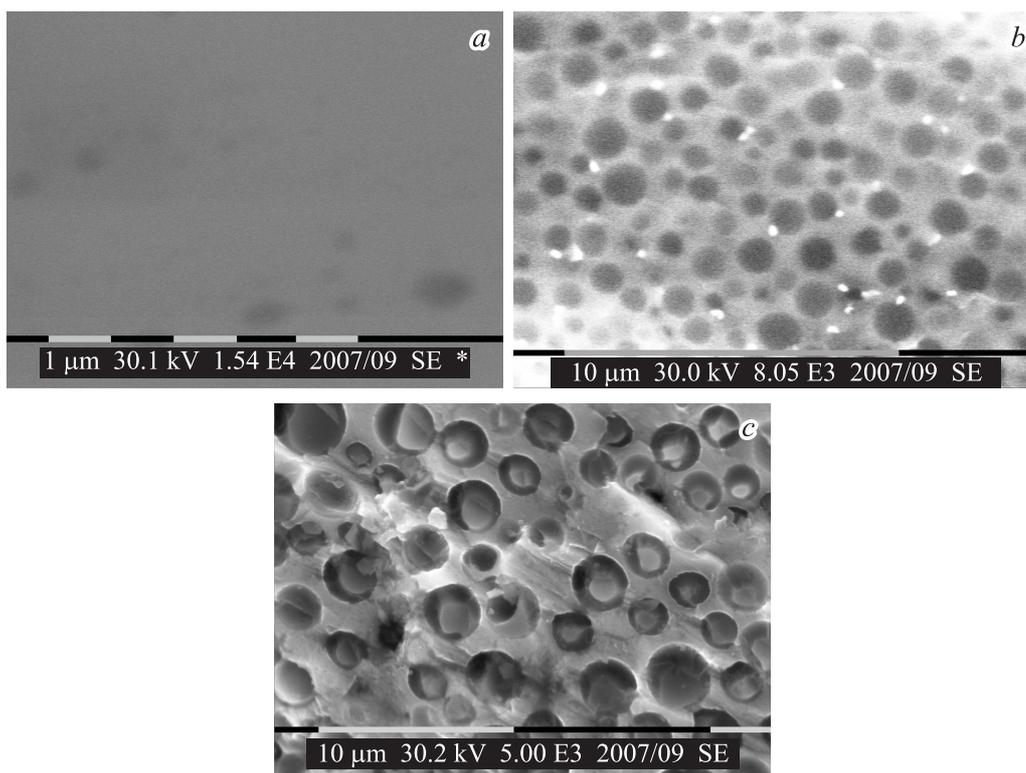


Рис. 2. Микроструктура образцов  $AgGe_{1.9}As_{0.1}S_3$  (a),  $AgGe_{1.1}As_{0.9}S_3$  (b),  $AgGeAsS_3$  (c).

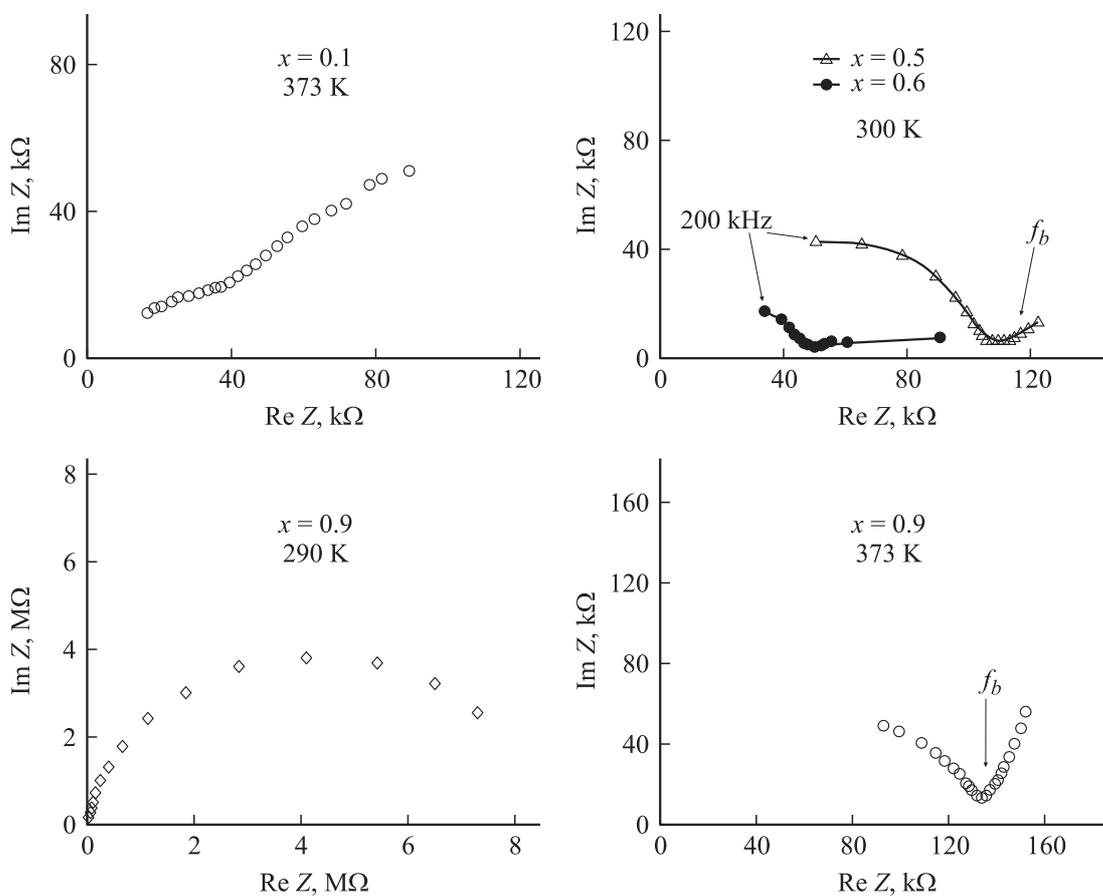


Рис. 3. Годографы импеданса  $Z$  образцов  $AgGe_{1+x}As_{1-x}S_3$  ( $x = 0.1, 0.5, 0.6, 0.9$ ).

Поверхность образцов исследовалась с помощью сканирующей микроскопии.

Рентгенографический анализ показал, что материалы  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.4-0.9$ ) рентгеноаморфны. Дифрактограммы соединений приведены на рис. 1. Фрагменты дифрактограмм в области углов, где наблюдаются первые два гало, типичны для аморфных соединений системы  $\text{Ag-Ge-As(Sb)-S(Se)}$  [4,5]. По данным микроскопических исследований стекла  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  с  $x = 0, 0.1$  неоднородны, с шарообразными включениями, обогащенными серебром, материалы с  $x \geq 0.4$  являются однородными (см. рис. 2).

Образцы для исследования электрических свойств имели форму таблетки высотой  $\sim (0.5-3)$  мм и с площадью поперечного сечения  $10-30$  мм<sup>2</sup>.

Электрические свойства соединений исследовали методом импедансной спектроскопии в интервале температур  $T = 78-400$  К в области частот  $f = 0.2-200$  кГц. Измерения проводили с помощью анализатора импеданса RLC-2000. Величину электронной и ионной составляющих проводимости определяли с помощью поляризационного метода Вагнера [6]. Температуру измеряли термопарой медь-копель с точностью 0.5 К.

### 3. Экспериментальные результаты

Для выяснения влияния эффектов на границе образец-электрод измерения импеданса ( $Z$ ) при комнатной температуре проводили в ячейках с медными электродами. На рис. 3 представлены годографы импеданса ячейки с образцом. Электрические характеристики зависят от частоты (см. рис. 4).

Из частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) для некоторых соединений проведена оценка времен релаксации. Для соединения  $\text{AgGe}_{1.6}\text{As}_{0.4}\text{S}_3$  время релаксации равно  $6.4 \cdot 10^{-5}$  с. Это время является типичным для ионно-релаксационной поляризации, которая обусловлена избыточным перебором слабо связанных ионов под действием электрического поля на расстояния в масштабе размеров, характеризующих структуру. Ионно-релаксационная поляризация, время установления которой  $\sim (10^{-8}-10^{-4})$  с, проявляется в некоторых кристаллических веществах при наличии в них примесей в виде ионов при неплотной упаковке кристаллической решетки или в аморфных материалах. Чем выше частота, тем выше значение электропроводности и меньше значение диэлектрической проницаемости, что связано с меньшими эффектами поляризации на границе электрод/образец.

В области частот, где влиянием электродных процессов можно пренебречь, т.е. при частотах, превышающих граничные, проведены измерения электрических характеристик материалов.

Температурные зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  приведены на рис. 5. Исследования проводились на разных частотах переменного тока. Температурные

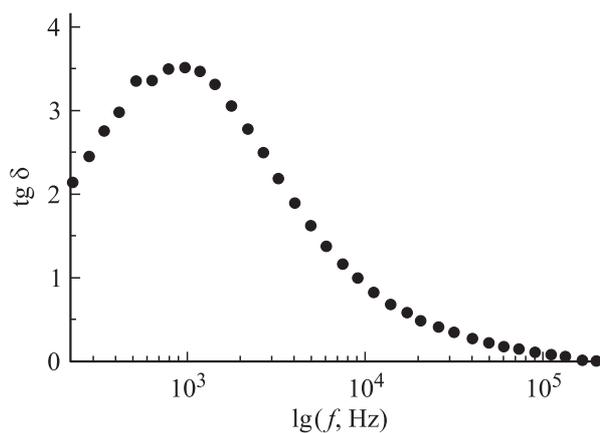


Рис. 4. Зависимость тангенса угла потерь от частоты  $f$  для образца  $\text{AgGe}_{1.6}\text{As}_{0.4}\text{S}_3$ .

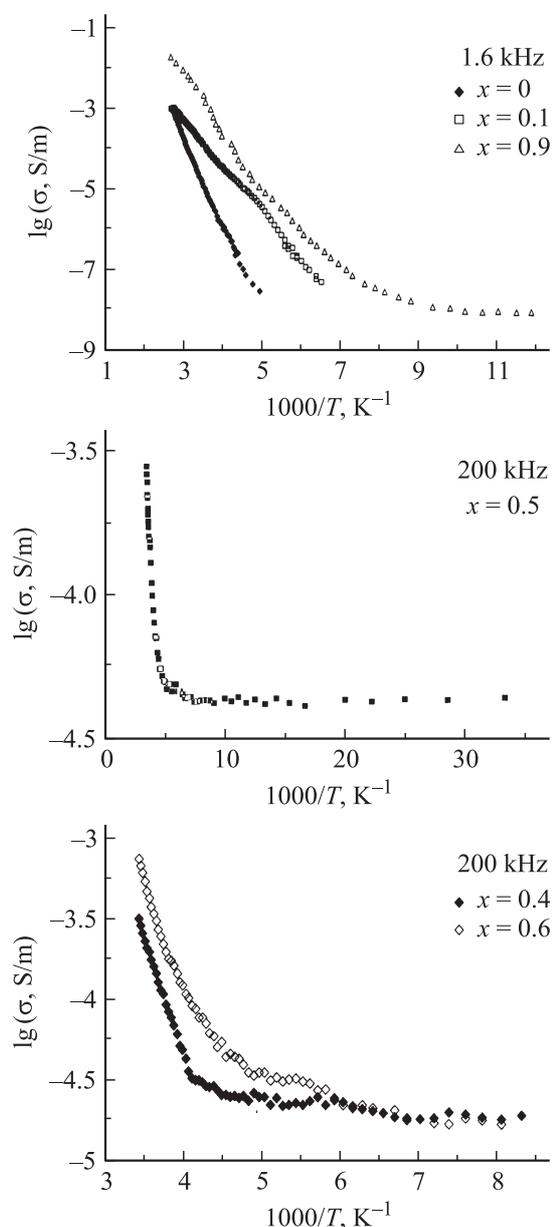


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  соединений  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.4-0.6, 0.9$ ).

**Таблица 1.** Зависимость от  $x$  температуры начала ионного переноса  $T_i$ , энергии активации, проводимости  $\sigma$  при 300 K в материалах  $AgGe_{1+x}As_{1-x}S_3$

| Соединение              | $T_i$ , K | Энергия активации, эВ | $\sigma$ , мкСм/м |
|-------------------------|-----------|-----------------------|-------------------|
| $AgGeAsS_3$             | 120–150   | 0.13 (190–300 K)      | 1400              |
| $AgGe_{1.1}As_{0.9}S_3$ | 150–200   | 0.15 (200–300 K)      | 130               |
| $AgGe_{1.4}As_{0.6}S_3$ | 160–220   | 0.4 (220–300 K)       | 61.4              |
| $AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$ | 190–230   | 0.14 (230–300 K)      | 34                |
| $AgGe_{1.6}As_{0.4}S_3$ | 170–240   | 0.47 (240–300 K)      | 73                |
| $AgGe_{1.9}As_{0.1}S_3$ | 220–250   | 0.2 (240–300 K)       | 23                |

**Таблица 2.** Доля ионной проводимости и времена установления тока в материалах  $AgGe_{1+x}As_{1-x}S_3$

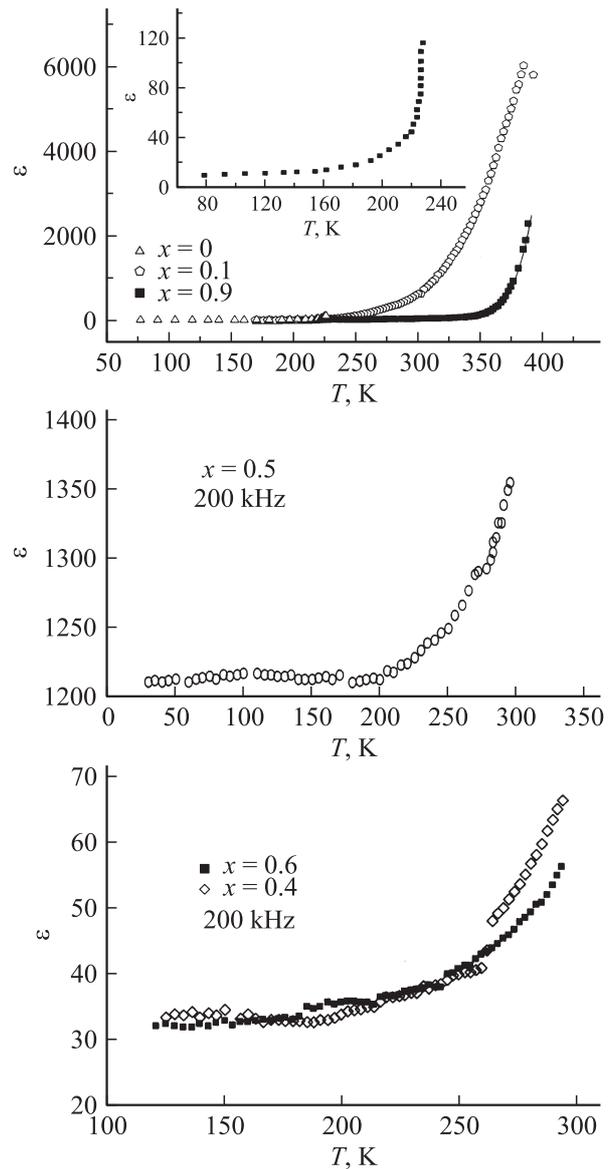
| Соединение              | Доля ионной проводимости, % (постоянное напряжение) | Времена установления тока, мин |
|-------------------------|---|--------------------------------|
| $AgGeAsS_3$             | 99.7  | 5                              |
| $AgGe_{1.1}As_{0.9}S_3$ | 96 (1 В)  | 5                              |
| $AgGe_{1.4}As_{0.6}S_3$ | 96 (5 В)  | 5–10                           |
| $AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$ | 78 (5 В)  | 20–23.5                        |
|                         | 80 (9 В)  | 41.5–50                        |
|                         | 95 (12 В)   | 23.5                           |
| $AgGe_{1.6}As_{0.4}S_3$ | 99 (5 В)  | 55                             |
| $AgGe_{1.9}As_{0.1}S_3$ | 85 (1 В)  | 47                             |

зависимости электропроводности всех образцов при всех частотах аппроксимируются экспоненциальными функциями с показателями, зависящими от интервала температур. Области смены энергии активации и значения энергии активации приведены в табл. 1. Переход от низких значений энергии активации носителей к более высоким может быть обусловлен возникновением ионной проводимости. Температуру начала ионного переноса оценивали по температуре, соответствующей началу быстрого возрастания электропроводности.

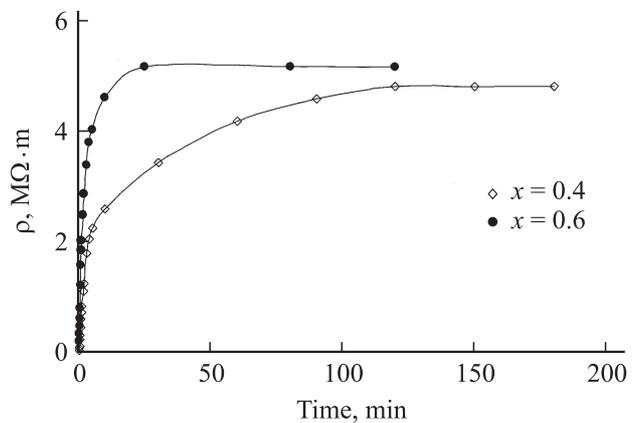
Исследование диэлектрической проницаемости позволило уточнить температуру начала ионного переноса. Типичные температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для исследованных соединений приведены на рис. 6.

Области температур начала ионного переноса и значения удельной электропроводности  $\sigma$  в материалах  $AgGe_{1+x}As_{1-x}S_3$  приведены в табл. 1. Замена части атомов мышьяка на атомы германия привела к повышению температуры начала ионного переноса и к уменьшению значений удельной электропроводности. Проводимость уменьшается по мере уменьшения размеров шарообразных включений, обогащенных серебром, и при переходе к однородным стеклам.

Исследование зависимости электросопротивления от времени при постоянной разности потенциалов в ячейке с медными электродами позволило оценить электрон-



**Рис. 6.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$   $AgGe_{1+x}As_{1-x}S_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.4-0.6, 0.9$ ).



**Рис. 7.** Зависимости удельного сопротивления  $\rho$  от времени для  $AgGe_{1.4}As_{0.6}S_3$  и  $AgGe_{1.6}As_{0.4}S_3$ .

ную составляющую проводимости и время поляризации, т.е. время от момента включения постоянного тока до момента, когда сопротивление достигает постоянной величины.

Зависимости тока, удельного электросопротивления, удельной электропроводности от времени, исследованные при разных значениях напряжений на ячейке, имеют характерный для твердых электролитов вид (см. рис. 7). Момент времени  $t = 0$  соответствует включению постоянного напряжения, прикладываемого к образцу. Значение доли ионного компонента проводимости, вычисленное из этих измерений, приведено в табл. 2.

#### 4. Заключение

Исследования халькогенидов  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  показывают, что при высокой скорости охлаждения расплава при  $0.4 \leq x \leq 0.9$  образуются стеклообразные однородные материалы, при  $x = 0$  и  $x = 0.1$  образуется аморфная матрица с шарообразными микровключениями, обогащенными серебром, при этом существенно повышается (по сравнению с однородными стеклами) доля ионного переноса и снижаются температуры начала ионного переноса.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы.

Выражаем благодарность Томскому материаловедческому центру коллективного пользования и ИХТТ УрО РАН за помощь в проведении рентгенографических исследований.

#### Список литературы

- [1] E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, N.V. Melnikova, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, M.V. Perflyev. *Sol. St. Ionics*, **124**, 255 (1999).
- [2] В.Б. Злоказов, Н.В. Мельникова, Е.Р. Баранова, М.В. Перфильев, Л.Я. Кобелев. *Электрохимия*, **28** (10), 1523 (1992).
- [3] E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, L.L. Nugaeva, Z.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev. *Sol. St. Ionics*, **146**, 415 (2002).
- [4] Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин. *ISJAE*, № 5, 56 (2007).
- [5] M. Krbal, S. Stehlik, T. Wagner, V. Zima, L. Benes, M. Frumar. *J. Phys. Chem. Sol.*, **68**, 958 (2007).
- [6] C. Wagner. *Z. Electrochem. Berichte Bunsenges. Phys. Chem.*, **B60**, 4 (1956).

Редактор Л.В. Шаронова

#### The influence of composition on the electrical properties of amorphous chalcogenide $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$

O.L. Kheifets, E.F. Shakirov, N.V. Melnikova, A.L. Filippov, L.L. Nugaeva

Ural Federal University  
named after the first of Russia President B.N. Yeltsin,  
620000 Ekaterinburg, Russia

**Abstract** The work is devoted to the synthesis and study of the electrical properties of amorphous chalcogenide  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$  ( $x = 0.1, 0.4-0.6, 0.9$ ) at low temperatures. The purpose of this work is creation of materials with the improved characteristics (increase of the fraction of ionic conductivity, decrease of temperatures of its occurrence, increase of conductivity values). The synthesized materials are electronic-ionic conductors. Increasing of the germanium concentration leads to increase in temperature of the onset of ion transport and decrease in electrical conductivity.