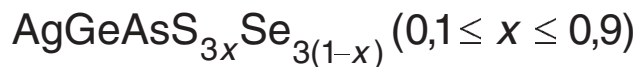


## Электрические свойства халькогенидов



О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, О.А. Шабашова, Н.В. Мельникова

Уральский государственный университет, пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия  
E-mail: olga.kobeleva@usu.ru

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2006 г.

Проведен синтез и исследованы электрические свойства халькогенидов  $\text{AgGeAsS}_{3x}\text{Se}_{3(1-x)}$  ( $x = 0,1-0,9$ ) при низких температурах. Изучение синтезированных материалов, являющихся ионными проводниками, проведено методом импедансной спектроскопии. Обнаружены температурные интервалы, в которых проявляется особое поведение электропроводности и диэлектрической проницаемости исследованных материалов.

Проведено синтез і досліджено електричні властивості халькогенідів  $\text{AgGeAsS}_{3x}\text{Se}_{3(1-x)}$  ( $x = 0,1-0,9$ ) при низьких температурах. Вивчення синтезованих матеріалів, що є іонними провідниками, проведено методом імпедансної спектроскопії. Виявлено температурні інтервали, у яких проявляється особливе поведіння електропровідності й діелектричної проникливості досліджених матеріалів.

PACS: 66.30.Dn Теория диффузионной и ионной проводимости в твердых телах;  
72.60.+g Смешанная проводимость и смена механизмов проводимости;  
77.22.-d Диэлектрические свойства твердых тел и жидкостей.

Ключевые слова: твердые электролиты, полупроводники, халькогениды, криоэлектроника, сегнетоэлектрики.

### Введение

Изучены электрические свойства многокомпонентных халькогенидов серебра. Эти материалы представляют существенный интерес в связи с тем, что наряду с высокой ионной проводимостью по ионам серебра [1–3] обладают сегнетоэлектрическими свойствами, высоким значением термо-ЭДС, низкими температурами начала ионного переноса и т.п. Последнее делает эти материалы перспективными для создания микроощных источников тока для криогенной электроники.

Проведен синтез халькогенидов  $\text{AgGeAsS}_{3x}\text{Se}_{3(1-x)}$  ( $x = 0,1-0,9$ ) и исследованы их электрические свойства.

### Экспериментальные методы

Синтез всех соединений проводили с помощью ампульной технологии. В качестве исходных материалов применяли реактивы высокой чистоты (не ниже ОСЧ). Ампулы с шихтой эвакуировали до давления

$10^{-4}-10^{-5}$  Па и заполняли обескислороженным аргонном до давления  $0,5 \cdot 10^5$  Па. Полученные слитки в случае неоднородности перетирали, прессовали в таблетки и заново спекали.

Образцы для исследования электрических свойств имели форму таблетки высотой  $\sim 0,5-3$  мм и площадью поперечного сечения  $10-30$  мм<sup>2</sup>.

Рентгеноструктурные исследования проведены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000, излучение  $\text{Cu-}k_{\alpha}$ . Рентгеноструктурный анализ показал, что все изученные материалы являются рентгеноаморфными.

Наиболее полно решить поставленную в работе задачу исследования электрических характеристик позволяет метод импедансной спектроскопии [4,5]. Используя результаты анализа частотных зависимостей импеданса, можно определить область частот переменного тока, в которой вклад электродного импеданса в экспериментально определяемые параметры будет мал. Выбрав частоту из этой области, можно производить измерения температурных зави-

симостей электропроводности и диэлектрической проницаемости и т.д., и полученный результат будет характеризовать истинные свойства самого материала, а не контактные явления. При этом следует отметить, что границы указанного диапазона могут меняться под действием внешних факторов (например, увеличение температуры приводит к смещению граничной частоты в область высоких частот).

Годографы импеданса исследовали с помощью измерителя-анализатора импеданса RLC-2000 в области частот 100 Гц–200 кГц. Для измерения импеданса при фиксированной частоте переменного тока 1592 Гц использовали точный полуавтоматический мост ВМ484. При этом напряжение на образце изменяли в пределах от 0,3 В до 30 В. Величину электронной составляющей проводимости определяли с помощью поляризационного метода Вагнера [6]. Температуру измеряли термопарой медь–константан с точностью около 0,5 К.

### Экспериментальные результаты

#### Годографы импеданса

Частотные зависимости импеданса, характерные для синтезированных соединений приведены на рис. 1. Годографы измеряли при температуре 300 К. Высокочастотную часть годографов импеданса аппроксимировали полуокружностью с центром, расположенным ниже оси абсцисс, что говорит о присутствии в эквивалентной схеме, описывающей

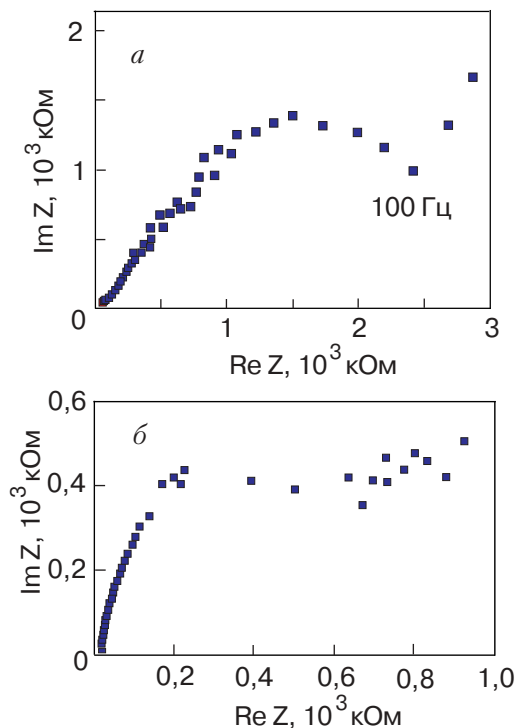


Рис. 1. Годографы импеданса  $\text{AgGeAsS}_{3x}\text{Se}_{3(1-x)}$  при  $x$ : 0,6 (а) и 0,8 (б).

образец, элемента постоянной фазы [3,4,7]. Из годографов было определено, что частота 1592 Гц, на которой проводили измерения электропроводности и диэлектрической проницаемости, относится к высокочастотной области, и измеренные на ней характеристики описывают свойства самого образца.

#### Электропроводность и диэлектрическая проницаемость

На рис. 2 и рис. 3 приведены температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для некоторых из исследованных образцов.

Для образцов с  $x = 0,1$  и  $0,4-0,6$  электропроводность монотонно возрастает с увеличением температуры (активационная проводимость). Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для этих образцов имеет вид, характерный для ионных проводников. Резкое возрастание  $\epsilon$  обусловлено, вероятно, формированием объемных электрических зарядов в приэлектродных областях образца при возникновении ионного переноса.

Для образцов с  $x = 0,2, 0,3$  и  $0,7-0,9$  на кривых  $\sigma(T)$  существует узкая температурная область, где зависимость проводимости от температуры немонотонна. За пределами этой области проводимость растет с увеличением температуры.

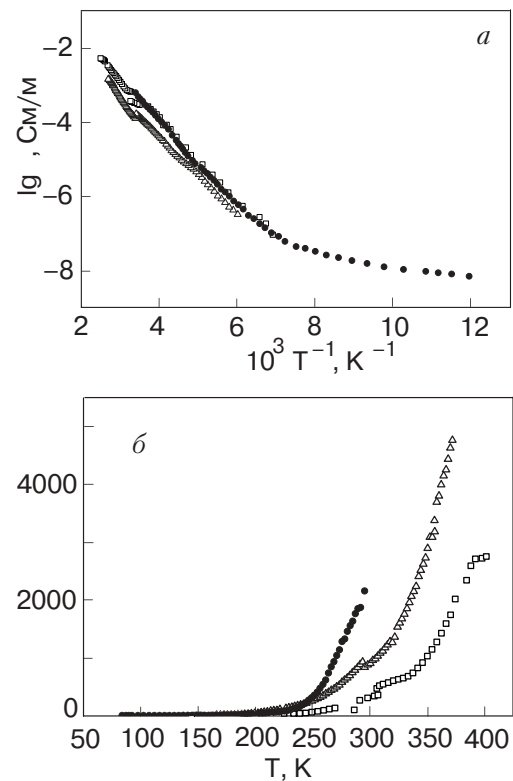


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а) и диэлектрической проницаемости (б)  $\text{AgGeAsS}_{3x}\text{Se}_{3(1-x)}$  при  $x = 0,1$  ( $\Delta$ ),  $0,4$  ( $\square$ ) и  $0,6$  ( $\bullet$ ).

На кривых  $\epsilon(T)$  для этих материалов наблюдаются участки с практически постоянным значением диэлектрической проницаемости (плато). После окончания плато наблюдается резкий рост  $\epsilon$ .

Величины проводимости при температуре 300 К, энергии активации в разных областях температур приведены в табл. 1.

Таблица 1. Области температур начала ионного переноса, удельная проводимость  $\sigma$  при комнатной температуре, значения энергии активации  $E_a$  в разных областях температур и доля ионного тока  $\sigma_i/\sigma_{\Sigma}$

Соединение	$T$ , К	$E_a$ , эВ	$\sigma$ , См/м	$\sigma_i/\sigma^*$ , %	Начало ионного переноса, К
AgGeAsS <sub>0,3</sub> Se <sub>2,7</sub>	160–280	0,095	0,15·10 <sup>-3</sup>		280–290
	> 280	0,148			
AgGeAsS <sub>0,6</sub> Se <sub>2,4</sub>	78–170	0,04	0,24·10 <sup>-3</sup>	86	170–210
	170–225	0,11			
AgGeAsS <sub>0,9</sub> Se <sub>2,1</sub>	190–208	0,085	0,13·10 <sup>-3</sup>		220–250
	248–390	0,152			
AgGeAsS <sub>1,2</sub> Se <sub>1,8</sub>	< 280	0,09	0,67·10 <sup>-3</sup>	93	300–310
	> 280	0,11			
AgGeAsS <sub>1,5</sub> Se <sub>1,5</sub>	78–140	0,03	0,58·10 <sup>-3</sup>		150–160
	140–160	0,12			
	< 160	0,28			
AgGeAsS <sub>1,8</sub> Se <sub>1,2</sub>	< 140	0,033	0,54·10 <sup>-3</sup>	96	170–180
	> 140	0,23			
AgGeAsS <sub>2,1</sub> Se <sub>0,9</sub>	78–230	0,095	0,79·10 <sup>-3</sup>	44	230–285
	230–285	0,043			
	285–370	0,129			
AgGeAsS <sub>2,4</sub> Se <sub>0,6</sub>	78–170	0,081	0,19·10 <sup>-3</sup>	94	170–270
	170–270	0,023			
	270–370	0,186			
AgGeAsS <sub>2,7</sub> Se <sub>0,3</sub>	140–260	0,03	0,4·10 <sup>-3</sup>	55	260–310
	260–310	0,22			
	310–370	0,25			

Примечание: \* при  $T = 300$  К,  $\nu = 1592$  Гц.

#### Определение доли ионного переноса

В материалах с ионным или электронно-ионным типом проводимости при измерениях на постоянном

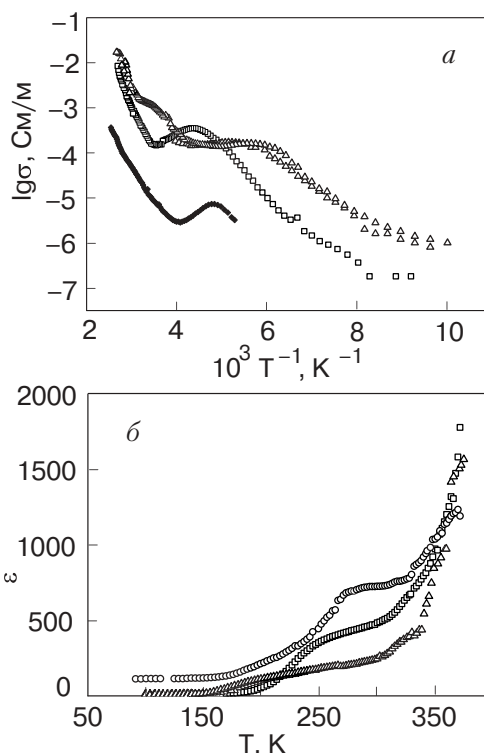


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности при  $x = 0,3$  ( $\blacklozenge$ ),  $0,7$  ( $\square$ ) и  $0,8$  ( $\triangle$ ) (а) и диэлектрической проницаемости при  $x = 0,7$  ( $\square$ ),  $0,8$  ( $\triangle$ ) и  $0,9$  ( $\circ$ ) (б) AgGeAsS<sub>3x</sub>Se<sub>3(1-x)</sub>.

токе наблюдается процесс увеличения электрического сопротивления со временем. Этот процесс обусловлен поляризацией, возникающей в ячейке с образцом. Из зависимости сопротивления от времени можно оценить соотношение электронной и ионной составляющих проводимости и определить время поляризации.

Зависимости сопротивления от времени для образцов с  $x = 0,6$  и  $0,7$  приведены на рис. 4. Данные о доле ионного переноса в исследованных соединениях приведены в табл. 1.

#### Обсуждение результатов и выводы

Исследованы электрические свойства сложных халькогенидов AgGeAsS<sub>3x</sub>Se<sub>3(1-x)</sub> при температурах 78–400 К.

Определены температурные области появления ионной проводимости в соединениях. Температуры резкого роста  $\epsilon$  коррелируют с температурными областями смены энергии активации. Это позволяет предположить, что эти температурные интервалы соответствуют смене механизма проводимости с электронного на ионный. Измерение доли ионной проводимости по методу Вагнера при  $T = 300$  К показало наличие в образцах ионной проводимости.

Вид температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости материалов

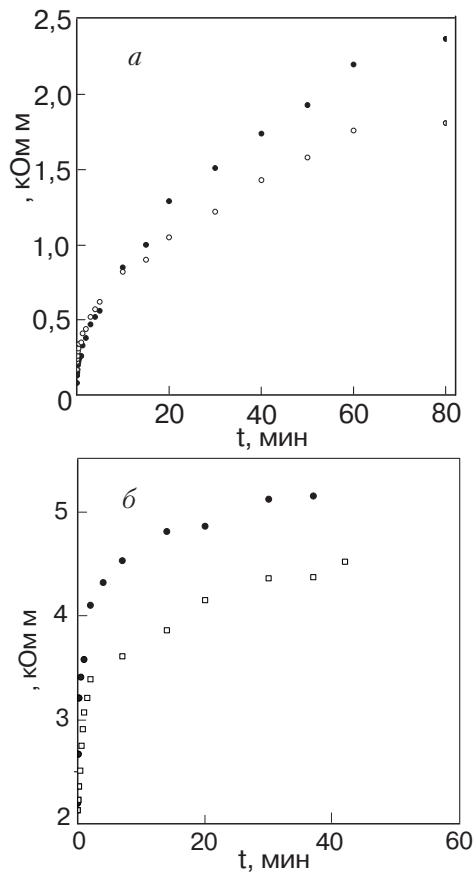


Рис. 4. Поляризационные зависимости сопротивления от времени  $\text{AgGeAsS}_{3x}\text{Se}_{3(1-x)}$  при  $x = 0,6$ ,  $U = 0,5$  В (●),  $U = 0,7$  В (○) (а);  $x = 0,7$ ,  $U = 0,5$  В (●),  $U = 0,6$  В (□) (б).

с  $x = 0,2, 0,3, 0,7-0,9$  характерен для сегнетоэлектриков – полупроводников [8]. Однако в связи с тем, что исследованные материалы являются аморфными, подобная интерпретация стоит под вопросом. Возможно, данный вид кривых связан с перестройкой в ионно-электронной подсистеме. Для окончательного заключения о причинах такого поведения  $\sigma$  и  $\epsilon$  требуются дополнительные исследования.

### Выводы

1. Все исследованные соединения являются ионными проводниками с областью температур начала ионного переноса 150–310 К. Доля ионного переноса сильно зависит от соотношения доли серы и селена.
2. Проводимость исследованных соединений по порядку величины такая же, как у соединений, содержащих только серу или селен. Прямой зависимости между долей серы и величиной проводимости, долей ионной проводимости и областью ее возникновения не обнаружено. При замене в соединениях  $\text{AgGeSbS}_{3x}\text{Se}_{3(1-x)}$  сурьмы на мышьяк в образцах возникают фазовые переходы [9].

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (Ек-005-00 [X1]), гранта

CRDF и Министерства Образования РФ (BRNE, Post Doctoral Fellowship, award ЕК-005-X1, annex 7, No Y1-05-09) и гранта РФФИ № 06-02-16492-а.

Выражаем благодарность Томскому материаловедческому центру коллективного пользования (НОЦ «Физика и химия высокоэнергетических систем») за помощь в проведении рентгенографических исследований.

1. E.R. Baranova, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, and M.V. Perfiliev, *Lett. JTF* **16**, 27 (1990).
2. E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva et al. *Solid State Ionics* **146**, 415 (2002).
3. О.Л. Кобелева, Дисс...канд. физ.-мат. наук, Екатеринбург (1999).
4. Е.А. Укше, Н.Г. Букун, *Твердые электролиты*, Москва, Наука (1977).
5. В.Н. Чеботин, В.М. Перфильев, *Электрохимия твердых электролитов*, Москва, Химия (1978).
6. С. Wagner, *Z. Electrochem. Berichte Bunsenges Phys. Chem.* **B60**, 4 (1956).
7. *Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах*, Свердловск (1981).
8. В.В. Иванов, А.А. Богомолов, *Сегнетоэлектрики-полупроводники*, Калининский университет (1978).
9. O.L. Kheifets-Kobeleva, V.B. Zlokazov, N.V. Melnikova, L.L. Nugaeva, L.Ya. Kobelev, and Ya.L. Kobelev, *Phys. Status Solidi* **C1**, 299 (2004).

### Electrical properties of chalcogenides $\text{AgGeAsS}_{3x}\text{Se}_{3(1-x)}$ ( $0.1 \leq x \leq 0.9$ )

O.L. Kheifets, A.N. Babushkin,  
O.A. Shabashova, and N.V. Melnikova

The paper concerns the synthesis and investigation of electrical properties of chalcogenides  $\text{AgGeAsS}_{3x}\text{Se}_{3(1-x)}$  ( $x = 0.1-0.9$ ) at low temperatures. The research was carried out by the method of impedance spectroscopy. The synthesized materials are ionic conductors. The temperature intervals are determined in which conductivity and dielectric permeability of the investigated materials are of special behavior.

PACS: 66.30.Dn Theory of diffusion and ionic conduction in solids;

**72.60.+g** Mixed conductivity and conductivity transitions;

**77.22.-d** Dielectric properties of solids and liquids.

Keywords: solid state ionics, semiconductors, chalcogenides, criolectronics, ferroelectrics.