

УДК 538.9

І.П. Студеняк<sup>1</sup>, Ю.Ю. Неймет<sup>1</sup>,А.Ф. Орлюкас<sup>2</sup>, А. Кежоніс<sup>2</sup>, Е. Казакевічюс<sup>2</sup>, Т. Салкус<sup>2</sup><sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46<sup>2</sup>Вільнюський університет, Литва, LT-2040, Вільнюс, алея Саулетіко, 9

## ДОСЛІДЖЕННЯ ІМПЕДАНСУ ТА ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ В СУПЕРІОННИХ СТЕКЛАХ СИСТЕМИ $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$

В роботі наведено результати експериментальних досліджень частотної і температурної поведінки імпедансу та електропровідності суперіонних стекел системи  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  в частотному діапазоні  $10-1.2 \times 10^9$  Гц і температурному інтервалі 300-400 К, а також концентраційні залежності електропровідності та енергії активації. Показано, що зі збільшенням вмісту  $Ag_3AsS_3$  електропровідність нелінійно збільшується, тоді як енергія активації нелінійно зменшується, причому найбільш суттєві зміни спостерігаються при переході від  $(Ag_3AsS_3)_{0.4}(As_2S_3)_{0.6}$  до  $(Ag_3AsS_3)_{0.5}(As_2S_3)_{0.5}$ .

**Ключові слова:** суперіонні стекла, імпеданс, дисперсія, електропровідність, енергія активації, закон Арреніуса.

### Вступ

Поєднання різноманітних властивостей в халькогенідних стеклах та можливість суттєвої зміни параметрів при їх модифікуванні зумовлює широкий спектр їх практичного застосування в голографії і мікролітографії, системах запису і відтворення інформації, оптоелектроніці, інфрачервоній і нелінійній оптиці, сенсоричі, електронній техніці [1-4]. Вони можуть бути змішаними іонно-електронними або навіть чистими іонними провідниками в залежності від загального вмісту металу, від гомогенності структури скла і від самого халькогенідного елемента.

Поведінка електропровідності у системі Ag-As-S залежить від розділення на фази з високим і низьким вмістом срібла. Розділення фаз трапляється у стеклах відносно часто і це має великий вплив на такі фізичні властивості, як температура склування  $T_g$  та електропровідність [5]. Перехід від діелектричної до твердоелектролітичної фази допомагає пояснити раптову зміну провідності зі збільшенням вмісту срібла, що спостерігається у деяких халькогенідних

стеклах, легованих сріблом, особливо у тих, в основі яких є арсен або германій.

Халькогенідні стекла  $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ , фізичні властивості яких вивчені досить детально, складаються з двох складових – твердого електроліта  $Ag_2S$  та напівпровідника  $As_2S_3$  [5]. В цих матеріалах спостерігається суттєва зміна електропровідності у широкому інтервалі концентрацій, причому при  $x=10$  мол.%  $Ag_2S$  електропровідність змінюється стрибкоподібно. Слід зазначити, що дослідження фізичних властивостей стекел  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  тільки розпочинається. У зв'язку з цим метою даної роботи є вивчення частотної і температурної поведінки імпедансу та електропровідності суперіонних стекел  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$ .

### Експериментальна частина

Склоподібні сплави  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  були отримані методом розплаву у вакуумі (0.01 Па) відповідної суміші компонент  $As_2S_3$  та  $Ag_3AsS_3$ , які перед тим були синтезовані з високочистих елементарних речовин. Температура гомогенізації розплаву піднімалася до 820-840 К, а час

гомогенізації складав 24 години. Розплав періодично перемішувався, охолодження розплаву проводилося у холодній воді (273 K).

Спектроскопічні дослідження імпедансу суперіонних кристалів проводились за допомогою методу, що ґрунтується на вимірюванні амплітуди і фази коефіцієнта пропускання в коаксіальному хвилеводі зі зразком, який включає визначення імпедансу  $\tilde{Z} = 1/\tilde{\sigma}$ , електричної провідності  $\tilde{\sigma} = \sigma' + i\sigma''$ , діелектричної проникності  $\tilde{\epsilon} = i\omega\tilde{\sigma}$  та електричного модуля  $\tilde{M} = 1/\tilde{\epsilon}$  [6]. Метод охоплює частотний діапазон від 1 МГц до 1.25 ГГц та температурний інтервал від 300 до 1200 К.

Схему експериментальної установки для вимірювання електричних параметрів матеріалів наведено на рис.1. Частина коаксіальної лінії використовується як тримач для зразка (рис.1). Частотно-відкликовий аналізатор вимірює коефіцієнт пропускання коаксіального хвилеводу, в який поміщено зразок. Імпеданс досліджуваного зразка визначається за формулою

$$Z_s = Z' - iZ'' = \frac{1}{i\omega C_s} = \frac{1}{i\omega(A_2(C_1 - C_{01} + C_0)) + C_{0s} - C_0}, \quad (1)$$

де

$$C_0 = \frac{A_1(C_1 - C_{01}) + C_{02} - C_2}{1 - A_1}, \quad (2)$$

$C_s$  – ємність зразка,  $C_{0s}$  – геометрична ємність зразка з відносною діелектричною проникністю  $\epsilon=1$ ,  $C_1$  та  $C_2$  – ємності калібрувальних зразків,  $C_{01}$  та  $C_{02}$  – геометричні ємності калібрувальних зразків. Параметри  $A_1$  та  $A_2$  визначаються як

$$A_1 = \frac{T_0/T_1 - 1}{T_0/T_2 - 1}, \quad A_2 = \frac{T_0/T_1 - 1}{T_0/T_x - 1}, \quad (3)$$

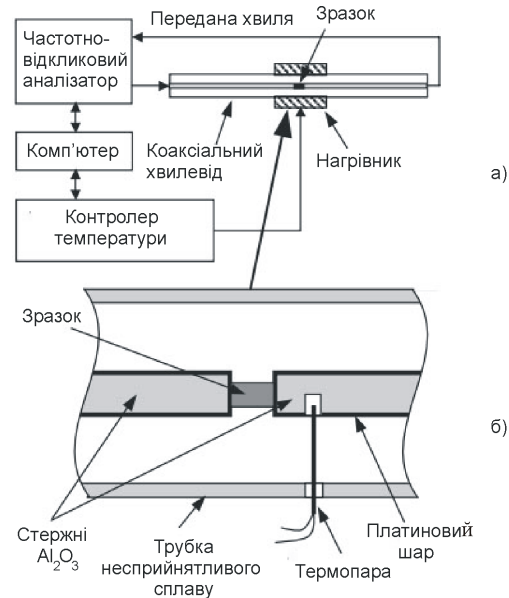


Рис. 1. Принципова схема експериментальної установки, для дослідження електричних параметрів зразків [6].

де  $T_x$ ;  $T_1$ ,  $T_2$ ;  $T_0$  – коефіцієнти пропускання в коаксіальному хвилеводі із зразком; з калібрувальними зразками; при відсутності зразка, відповідно. Зразки для електричних вимірювань виготовлялися у формі таблеток діаметром до 3.5 мм та товщиною до 1.5 мм, на які наносилися платинові, срібні або золоті електроди [6].

## Результати та обговорення

Результати електричних досліджень показали (рис. 2), що на частотній залежності дійсної частини електропровідності  $\sigma'$  стекло з  $x=0.3$  проявляється один тип дисперсії, тобто значення  $\sigma'$  слабо зростає у частотному діапазоні 10 Гц –  $1 \times 10^4$  Гц, тоді як у діапазоні  $1 \times 10^4$  Гц – 1 ГГц воно збільшується більш, ніж на 2 порядки величини.

На частотній залежності уявної частини імпедансу  $Z''$  спостерігається максимум на частоті  $f=1.7 \times 10^4$  Гц (рис. 3). В той же час, імпедансний спектр ( $Z=Z' - Z''$ ) складається з одного напівкола (рис. 4). Аналогічна ситуація має місце і для скла з  $x=0.4$  з тією єдиною відмінністю, що максимум на частотній залежності  $Z''$  спостерігається при  $f=4.4 \times 10^4$  Гц.

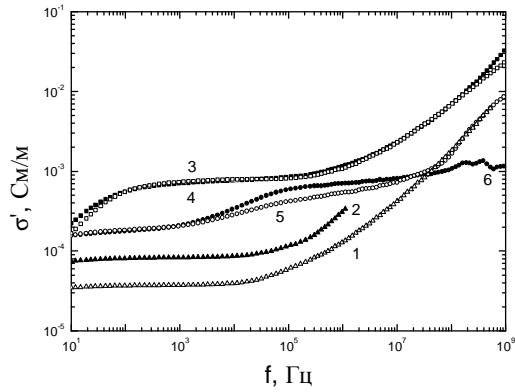


Рис. 2. Частотні залежності дійсної частини електропровідності  $\sigma'$  при 300 К для стекл  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  зі значеннями  $x$ : 1 - 0.3, 2 - 0.4, 3 - 0.5, 4 - 0.6, 5 - 0.8, 6 - 0.9.

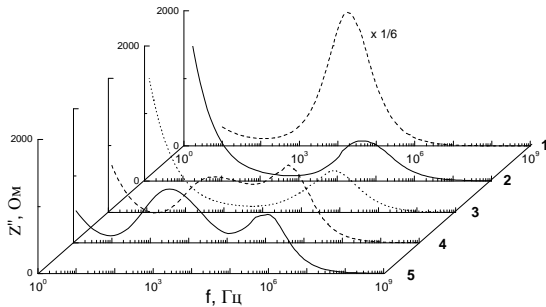


Рис. 3. Частотні залежності уявної частини імпедансу  $Z''$  при 300 К для стекл  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  зі значеннями  $x$ : 1 - 0.3, 2 - 0.5, 3 - 0.6, 4 - 0.8, 5 - 0.9.

Зі збільшенням вмісту  $Ag_3AsS_3$  у стеклах з  $x=0.5$  та  $0.6$  на частотній залежності величини  $\sigma'$  проявляється її низькочастотне зменшення у більш, ніж 3 рази в інтервалі частот  $10$  Гц –  $100$  Гц (рис.2). В інтервалі частот  $100$  Гц –  $4 \times 10^5$  Гц електропровідність плавно зростає, тоді як на високих частотах вона збільшується більш, ніж на порядок. Максимум на частотній залежності  $Z''$  зміщується в область високих частот і спостерігається на частоті  $f=4.0 \times 10^5$  Гц для скла з  $x=0.5$  і на  $f=7.2 \times 10^5$  Гц для скла з  $x=0.6$  (рис.3).

Частотні залежності  $\sigma'$  стекл з  $x=0.8$  та  $0.9$  свідчать про наявність двох областей дисперсії (рис. 2). Очевидно, що низькочастотна дисперсія зумовлена впливом переважаючого вмісту  $Ag_3AsS_3$  у суперіонному склі  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$ . Крім того, на частотних залежностях уявної частини імпедансу  $Z''$  виявлені два максимуми при  $f_1=4.3 \times 10^3$  Гц і

$f_2=3.7 \times 10^5$  Гц для скла з  $x=0.8$  і при  $f_1=2.7 \times 10^3$  Гц і  $f_2=7.0 \times 10^5$  Гц для скла з  $x=0.9$  (рис.3). У цьому випадку імпедансний спектр представляє собою суперпозицію двох напівкіл (рис. 4).

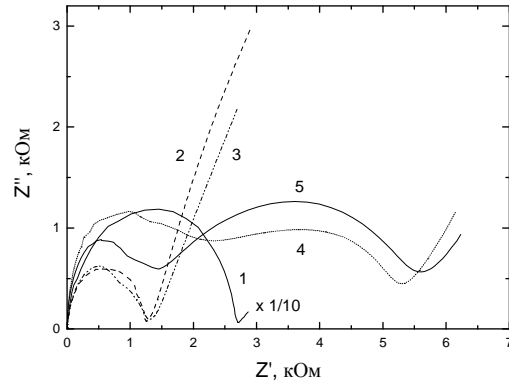


Рис. 4. Імпедансні спектри при 300 К для стекл  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  зі значеннями  $x$ : 1 - 0.3, 2 - 0.5, 3 - 0.6, 4 - 0.8, 5 - 0.9.

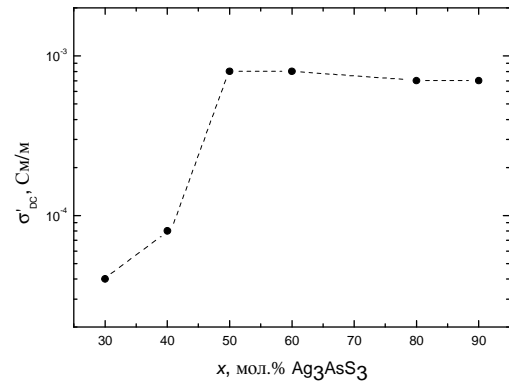


Рис. 5. Концентраційна залежність електропровідності  $\sigma'_{DC}$  (на постійному струмі) для стекл  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  при 300 К.

На рис.5 наведено концентраційну залежність електропровідності  $\sigma'_{DC}$  стекл  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$ , отриману за результатами аналізу частотних залежностей  $\sigma'$ . Значення електричної провідності на постійному струмі  $\sigma'_{DC}$  розраховувалися за допомогою відомого співвідношення [7]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma'_{DC} + K\omega^n, \quad (4)$$

де  $K$  і  $n$  – температурно-залежні параметри,  $\omega$  – частота. Концентраційна залежність  $\sigma'_{DC}$  свідчить про те, що зі збільшенням вмісту  $Ag_3AsS_3$   $\sigma'_{DC}$  нелінійно

зростає, причому при переході від скла з  $x=0.4$  до скла з  $x=0.5$  спостерігається її стрибкоподібне збільшення (рис. 5).

На рис. 6 для прикладу наведено частотні залежності електропровідності  $\sigma'$  в інтервалі температур 300-400 К для одного з досліджуваних стекл  $(Ag_3AsS_3)_{0.5}(As_2S_3)_{0.5}$ , яке характеризується найвищим значенням електричної провідності  $\sigma'_{DC}$  (рис. 5). З ростом температури спостерігається зміщення дисперсійних кривих у височастотну область та збільшення електропровідності  $\sigma'$ . Крім того, зі збільшенням температури зміщується у височастотну область та зменшується по інтенсивності максимум на частотних залежностях уявної частини імпедансу  $Z''$ .

Температурні залежності  $\sigma'_{DC}$  суперіонних стекл  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  зі значеннями  $0.3 \leq x \leq 0.9$  наведено на рис. 7. Встановлено, що з ростом температури величина  $\sigma'_{DC}$  лінійно збільшується, слідуючи закону Арреніуса:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right), \quad (5)$$

де  $\Delta E_a$  – енергія активації,  $\sigma_0$  – деяка постійна,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура. Лінійний характер температурної поведінки  $\sigma'_{DC}$  в арреніусівських координатах свідчить про термоактиваційну природу електричної провідності.

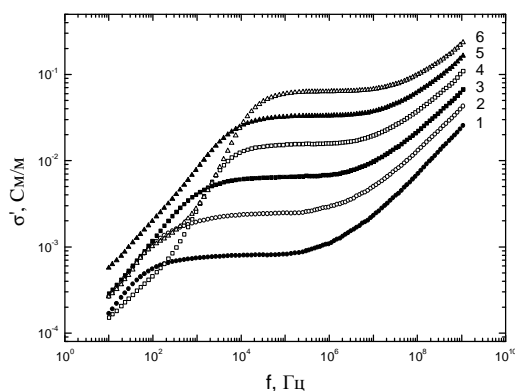


Рис. 6. Частотні залежності електропровідності  $\sigma'$  для скла  $(Ag_3AsS_3)_{0.5}(As_2S_3)_{0.5}$  при різних температурах  $T$ , К: 1 – 300, 2 – 320, 3 – 340, 4 – 360, 5 – 380, 6 – 400.

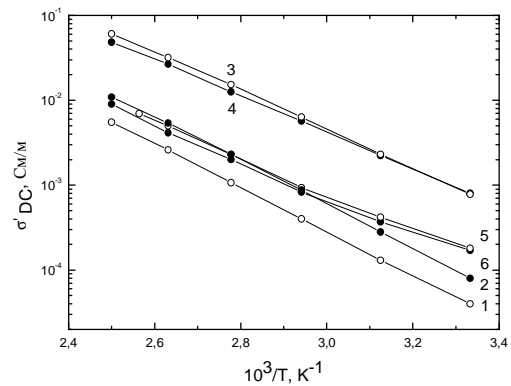


Рис. 7. Температурні залежності електропровідності  $\sigma'_{DC}$  (на постійному струмі) для стекл  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  зі значеннями  $x$ : 1 - 0.3, 2 - 0.4, 3 - 0.5, 4 - 0.6, 5 - 0.8, 6 - 0.9.

На рис. 8 наведено концентраційну залежність енергії активації  $\Delta E_a$ , отриманої при описі температурних залежностей електропровідності  $\sigma'_{DC}$  стекл  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  за допомогою співвідношення (5). Встановлено, що значення енергії активації  $\Delta E_a$  при збільшенні вмісту  $Ag_3AsS_3$  нелінійно зменшуються, причому найбільш суттєва зміна (зменшення більш, ніж на 24%) спостерігається при переході від скла  $(Ag_3AsS_3)_{0.4}(As_2S_3)_{0.6}$  до скла  $(Ag_3AsS_3)_{0.5}(As_2S_3)_{0.5}$ .

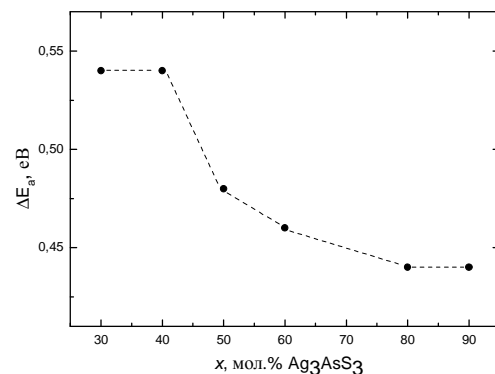


Рис. 8. Концентраційна залежність енергії активації  $\Delta E_a$  електропровідності  $\sigma'_{DC}$ , дослідженої на постійному струмі, для стекл  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$ .

## Висновки

В даній роботі вивчено частотну поведінку електропровідності  $\sigma'$  стекл  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  в інтервалі частот  $1.0 \times 10^1 - 1.2 \times 10^9$  Гц та інтервалі температур 300–400 К. В стеклах  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  з

$0.3 \leq x \leq 0.6$  виявлено один тип дисперсії, тоді як при  $x \geq 0.8$  спостерігаються дві дисперсійні області. Низькочастотна дисперсія в стеклах з  $x=0.8$  та  $0.9$  пояснюється наявністю переважаючого вмісту  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  у суперіонному провіднику  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ .

Температурні дослідження електропровідності показали, що з підвищенням температури дисперсійні області зміщуються в область високих частот. Встановлено лінійне збільшення електропровідності з ростом температури, яке

описується законом Арреніуса. Визначено значення енергій активації електропровідності на постійному струмі.

Вивчено концентраційну поведінку електропровідності та енергії активації. Встановлено, що зі збільшенням вмісту  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  електропровідність нелінійно збільшується, тоді як енергія активації нелінійно зменшується, причому найбільш суттєві зміни спостерігаються при переході від скла  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{0.4}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.6}$  до скла  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ .

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Elliot S.R. Chalcogenide glasses // Materials science and technology – 1991. – Vol. 9. – P. 375–448.
2. Schubert J., Schoning M.J., Mourzina Y.G., Legin A.V., Vlasov Y.G., Zander W., Luth H. Multicomponent thin films for electrochemical sensor applications prepared by pulsed laser deposition // Sens. Actuators, B – 2001. – Vol. B76 (1–3). – P. 327–330.
3. Frumar M., Wagner T. Ag doped chalcogenide glasses and their applications // Cur. Op. in Sol. State and Mat. Sci. – 2003. – Vol. 7. – P. 117–126.
4. Kozicki M.N., Balakrishnan M., Gopalan C., Ratnakumar C., Mitkova M. Programmable metallization cell memory based on Ag-Ge-S and Cu-Ge-S solid electrolytes // Non-Volatile Memory Technology Symposium – 2005. – Vol. 7–10. – P. 83–89.
5. Holbrook Ch., Chen P., Novita D.I., Boolchand P. Origin of Conductivity Threshold in the Solid Electrolyte Glass System:  $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  // IEEE Trans. Nanotechnol. – 2007. – Vol. 6 (5). – P. 530–535.
6. Orliukas A.F., Kezionis A., Kazakevičius E. Impedance spectroscopy of solid electrolytes in the radio frequency range // Sol. State Ionics – 2005. – Vol. 176. – P. 2037–2043.
7. Jonscher A.K. Universal Relaxation Law // London: Chelsea Dielectrics Press, 1996. – P. 211.

Стаття надійшла до редакції 14.02.2012

I.P. Studenyak<sup>1</sup>, Y.Y. Neimet,  
A. Orliukas<sup>2</sup>, A. Kežionis<sup>2</sup>, E. Kazakevičius<sup>2</sup>, T. Šalkus<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, Pidhirna Str. 46, 88000 Uzhhorod

<sup>2</sup>Vilnius University, Saulėtekio al. 9, LT-2040 Vilnius, Lithuania

## IMPEDANCE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY STUDIES IN $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ SUPERIONIC GLASSES

Experimental results of frequency and temperature dependence of impedance and electrical conductivity in  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  superionic glasses are presented. Frequency interval  $10\text{--}1.2 \times 10^9$  Hz and temperature interval 300–400 K were used for studies. Compositional dependences of electrical conductivity and activation energy are analyzed. It was shown that with addition of  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  content electrical conductivity increases nonlinearly whereas activation energy decreases nonlinearly. The most substantial changes of electrical conductivity and activation energy are observed with the transition from  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{0.4}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.6}$  to  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ .

**Key words:** superionic glasses, impedance, dispersion, electrical conductivity, activation energy, Arrhenius law.

И.П. Студеняк<sup>1</sup>, Ю.Ю. Неймет<sup>1</sup>,

А.Ф. Орлюкас<sup>2</sup>, А. Кеженис<sup>2</sup>, Е. Казакевичюс<sup>2</sup>, Т. Салкус<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

<sup>2</sup>Вильнюсский университет, Литва, LT-2040, Вильнюс, аллея Саулетико, 9

## ИССЛЕДОВАНИЯ ИМПЕДАНСА И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СУПЕРИОННЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$

В работе приведены результаты экспериментальных исследований частотного и температурного поведения импеданса и электропроводности суперионных стекол системы  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  в частотном диапазоне  $10-1.2 \times 10^9$  Гц и температурном интервале 300-400 К, а также концентрационные зависимости электропроводности и энергии активации. Показано, что с увеличением содержания  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  электропроводность нелинейно увеличивается, тогда как энергия активации нелинейно уменьшается, причем наиболее существенные изменения наблюдаются при переходе от  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{0.4}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.6}$  к  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ .

**Ключевые слова:** суперионные стекла, импеданс, дисперсия, электропроводность, энергия активации, закон Аррениуса.