

# МЕХАНІЗМИ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ І ПОЛЯРИЗАЦІЇ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ З ВЕЛИКИМ ВМІСТОМ СРІБЛА

В.М. Рубіш

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

В інтервалі температур 210–400 К і діапазоні частот  $1,0 \cdot 10^4 - 5,2 \cdot 10^9$  Гц досліджені провідність  $\sigma$  і діелектричні параметри ( $\epsilon$  і  $\text{tg}\delta$ ) стекел систем Ag–As(Sb)–S–I. Встановлено, що провідність стекел обумовлена, в основному, переносом заряду іонами  $\text{Ag}^+$ . Діелектричні властивості визначаються іонною тепловою поляризацією.

У склад подвійних стекел на основі халькогенідів арсену (системи As–S, As–Se) може бути введена значна кількість срібла [1,2], що робить їх, завдяки високій іонній провідності, перспективними для застосування в якості твердих електролітів. Введення четвертого елемента в склад стекел дозволяє суттєво розширити області склоутворення і змінювати їх властивості в широких межах [3,4].

У даній роботі приведені результати досліджень електропровідності і діелектричних параметрів стекел систем Ag–As(Sb)–S–I (вивчались розрізи  $\text{AgAsS}_2$ –AgI і  $\text{AgSbS}_2$ –SbSI) в інтервалі температур 210–400 К.

Дослідження температурних залежностей повної провідності  $\sigma$  ( $\sigma = \sigma_e + \sigma_i$ , де  $\sigma_e$  – електронна і  $\sigma_i$  – іонна складові провідності) проводились на змінному струмі частотою 10 кГц. Електронна складова провідності  $\sigma_e$  визначалася по методу Вагнера [5] з використанням вимірювальної комірки срібна паста(–) – взірець – аквадаг(+). Вивчення ВАХ комірок Вагнера показали, що електронна складова провідності є дирковою. Результати дослідження явища електролізу показали, що в переносі заряду в досліджуваних склах приймають участь катіони срібла [3]. Діелектрична проникність  $\epsilon$  і  $\text{tg}\delta$  вимірювались в діапазоні частот  $5,5 \cdot 10^7 - 5,2 \cdot 10^9$  Гц методом коаксіальної лінії [6].

Слід відмітити, що вимірювальні частоти значно перевищували частоту максвелівської релаксації  $\omega_m$  в досліджуваних об'єктах (значення  $\omega_m$  для стекел систем Ag–As(Sb)–S–I складає  $1,5 \cdot 10^6 - 4,5 \cdot 10^7$  Гц). Відносні похибки вимірювань:  $\sigma$ ,  $\sigma_e$  – 5%,  $\epsilon$  – 3%,  $\text{tg}\delta$  – 10–15%.

Дослідження температурних залежностей повної провідності стекел системи Ag–As(Sb)–S–I показали, що у вказаному інтервалі температур  $\sigma$  експоненціально збільшується з ростом температури з однією енергією активації  $\Delta E$ . Аналогічно змінюються з температурою електронна та іонна складові провідності. На рис.1 приведені характерні для всіх досліджених матеріалів температурні залежності  $\sigma_e$  і  $\sigma_i$  склоподібного  $\text{AgSbS}_2$ . Слід відмітити, що залежність  $\sigma_i$  від  $T$  описується формулою [7]:

$$\sigma_i = \frac{q^2 N_0 \lambda^2 \nu_0}{6kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right). \quad (1)$$

Тут  $q$  – заряд іона,  $N_0$  – загальна кількість іонів в одиниці об'єму,  $\lambda$  – довжина пробігу іона,  $\nu_0$  – частота коливань іона в активованому стані,  $\Delta E_i$  – енергія активації іонної складової провідності.

Електричні параметри стекел в системах Ag–As(Sb)–S–I приведені в таблиці 1. Видно, що  $\sigma$  всіх вивчених стекел зростає із збільшенням концентрації срібла і при

$T = 300 \text{ K}$  в декілька разів більша  $\sigma_e$ , тобто  $\epsilon$  переважно іонною [8].

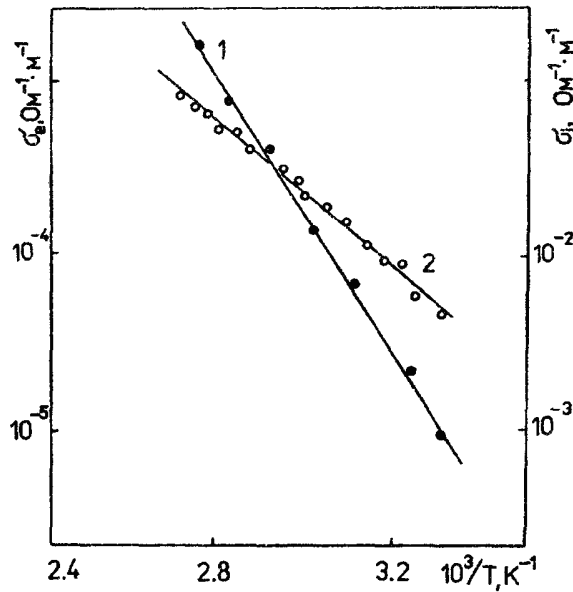


Рис. 1. Температурна залежність  $\sigma_e$  (1) і  $\sigma_i$  (2) скла  $\text{AgSbS}_2$ .

Таблиця 1. Електричні та діелектричні параметри стекел.

| Склад   | $\sigma$ ,<br>$\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ | $\Delta E_i$ ,<br>eV | $\sigma_e$ ,<br>$\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ | S    | $\epsilon$ | $\text{tg} \delta$  |
|---|---|----------------------|---|------|------------|---------------------|
| $\text{AgAsS}_2$                              | $2,5 \cdot 10^{-4}$                                 | 0,34                 | $1,9 \cdot 10^{-5}$                                   | 0,70 | 16,4       | $2,1 \cdot 10^{-2}$ |
| $(\text{AgAsS}_2)_{0,98}(\text{AgI})_{0,02}$  | $7,2 \cdot 10^{-4}$                                 | 0,32                 | $3,6 \cdot 10^{-5}$                                   | 0,72 | 16,9       | $5,2 \cdot 10^{-2}$ |
| $(\text{AgAsS}_2)_{0,96}(\text{AgI})_{0,04}$  | $2,4 \cdot 10^{-3}$                                 | 0,31                 | $1,5 \cdot 10^{-4}$                                   | 0,73 | 17,4       | $1,8 \cdot 10^{-1}$ |
| $(\text{AgAsS}_2)_{0,94}(\text{AgI})_{0,06}$  | $5,8 \cdot 10^{-3}$                                 | 0,29                 | $4,6 \cdot 10^{-4}$                                   | 0,75 | 18,5       | $2,0 \cdot 10^{-1}$ |
| $\text{AgSbS}_2$                              | $3,5 \cdot 10^{-3}$                                 | 0,48                 | $7,6 \cdot 10^{-6}$                                   | 0,75 | 53,4       | $7,5 \cdot 10^{-2}$ |
| $(\text{AgSbS}_2)_{0,95}(\text{SbSI})_{0,05}$ | $6,8 \cdot 10^{-4}$                                 | 0,28                 | $2,5 \cdot 10^{-6}$                                   | 0,73 | 51,0       | $5,3 \cdot 10^{-2}$ |
| $(\text{AgSbS}_2)_{0,90}(\text{SbSI})_{0,10}$ | $6,9 \cdot 10^{-4}$                                 | 0,30                 | $1,9 \cdot 10^{-6}$                                   | 0,76 | 36,8       | $4,2 \cdot 10^{-2}$ |

Вивчення частотних залежностей  $\sigma$  показало, що в діапазоні  $1,0 \cdot 10^4 - 5,2 \cdot 10^9$  Гц при  $T = 300 \text{ K}$  повна провідність стекел збільшується з ростом частоти згідно співвідношення  $\sigma \sim \omega^8$ . Показник степеня  $s$  слабо залежить від співвідношення компонентів у складі стекел і знаходиться в межах 0,70–0,76 (табл.1). Така зміна провідності з частотою свідчить на користь її стрибкового механізму [9], коли перенос заряду здійснюється за рахунок перескоків іонів  $\text{Ag}^+$  по незайнятим пустотам матриці скла.

Зменшення вмісту срібла в складі стекел приводить до зменшення як  $\sigma_i$ , так і  $\sigma_e$  (табл.1), оскільки рівноважні концентрації електронних і іонних носіїв заряду взаємно зв'язані [10]. Однак, для стекел  $(\text{AgSbS}_2)_{0,95}(\text{SbSI})_{0,05}$  і  $(\text{AgSbS}_2)_{0,90}(\text{SbSI})_{0,10}$  значення  $\sigma_i$  (як і  $\Delta E_i$ ) практично однакові. Пояснення цьому факту можна дати, виходячи із структури стекел систем  $\text{Ag}-\text{As}(\text{Sb})-\text{S}-\text{I}$ . В склоподібних  $\text{AgSbS}_2$  і  $\text{AgAsS}_2$  визначальна роль в провідності належить структурним угрупованням  $\text{Ag}^+\text{S}^-\text{Sb}(\text{As})\text{S}_{22}$  [8, 11]. Зв'язок іонів  $\text{Ag}^+$  з аніонними комплексами сильно поляризо-

ваний і має здатність до розриву, причому слабший зв'язок іонів срібла з матрицею скла виявлений в системі Ag–Sb–S–I. У склах досліджуваних систем, які містять йод, виникають зв'язки As–I та Sb–I і утворюються структурні угруповання As(Sb)I<sub>3</sub> [11]. Це приводить до розпушення скла і збільшення його вільного об'єму. Збільшення ж вільного об'єму приводить до збільшення довжини вільно-го пробігу, а значить і  $\sigma_i$  (згідно формули (1)  $\sigma_i \sim \lambda^2$ ). Тому, не дивлячись на зменшення концентрації срібла в склі (AgSbS<sub>2</sub>)<sub>0,90</sub>(SbSI)<sub>0,10</sub>,  $\sigma_i$  практично не змінюється.

Вимірювання діелектричних параметрів стекол систем AgAsS<sub>2</sub>–AgI (при T = 300 K на частоті 4,0·10<sup>8</sup> Гц) і AgSbS<sub>2</sub>–SbSI (при T = 300 K на частоті 1,1·10<sup>9</sup> Гц) показали, що вони мають досить високі значення  $\epsilon$  і tg $\delta$  (табл. 1).

Температурні залежності  $\epsilon$  і tg $\delta$  склоподібного (AgAsS<sub>2</sub>)<sub>0,96</sub>(AgI)<sub>0,04</sub> (типові для всіх досліджуваних матеріалів) приведені на рис. 2. Із збільшенням температури, а також концентрації срібла в склах  $\epsilon$  і tg $\delta$  зростають і корелюють із зміною концентрації носіїв заряду в них.

Як було показано вище, срібло слабо зв'язане із сіткою скла, і тому іони Ag<sup>+</sup> приймають участь в електропровідності. Тому при розгляді діелектричних властивостей стекол систем Ag–As(Sb)–S–I, які є змішаними електронно-іонними напівпровідниками [3, 12], треба враховувати поляризацію, обумовлену такими „вільними” іонами. Справді, іони, що знаходяться в пустотах матриці скла, та іонні вакансії створюють еквівалентні диполі. Оскільки число пустот велике, то при відсутності зовнішнього електричного поля розміщення диполів є випадковим і неупорядкованим і не приводить до макроскопічної поляризації. Прикладення зовнішнього електричного поля може привести до упорядкування диполів і виникнення індукованої полем іонної поляризації

При відсутності електричного поля число іонів, які переходять в пустоти

матриці скла в одиницю часу і в одиниці об'єму в даному напрямі можна виразити [9]:

$$N_i = \frac{N_0 v_0}{6} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (2)$$

Тут U – висота потенціального бар'єру, що розділяє два ймовірних положення іона. Після прикладення електричного поля F деяка кількість  $\Delta N$  слабо зв'язаних іонів Ag<sup>+</sup> (із загальної кількості N<sub>0</sub>) за одиницю часу переборюють потенціальний бар'єр. Оскільки  $\Delta N$  представляє собою надлишкову концентрацію іонів, то, очевидно, що електричний момент одиниці об'єму

$$P = \Delta N q \lambda. \quad (3)$$

З другого боку

$$P = N_0 \alpha_i F. \quad (4)$$

З цих виразів можна визначити величину поляризованості  $\alpha_i$  для теплової іонної поляризації

$$\alpha_i = \frac{\Delta N q \lambda}{N_0 F}. \quad (5)$$

Згідно [9], значення  $\Delta N$

$$\Delta N = \frac{N_0 q \lambda}{12kT} F \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (6)$$

$$\text{де } \tau = \left( \frac{1}{2v_0} \right) \exp\left(\frac{U}{kT}\right).$$

Тоді, підставляючи значення  $\Delta N$  в (5), одержимо

$$\alpha_i = \frac{q^2 \lambda^2}{12kT} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]. \quad (7)$$

Якщо поле діє тривалий час ( $t \rightarrow \infty$ ), то теплова іонна поляризація встигає встановитися і

$$\alpha_i = \frac{q^2 \lambda^2}{12kT}. \quad (8)$$

Видно, що поляризованість  $\alpha_i$  зменшується з ростом температури, оскільки теплові коливання перешкоджають упорядкованому рухові іонів.

Однак, хоч  $\alpha_i$  і зменшується з температурою, діелектрична проникність зростає через збільшення числа еквівалентних диполів. Вклад іонної поляризації в  $\epsilon$  прямо пропорційний концентрації

„вільних” іонів і обернено пропорційний температурі, тобто тісно зв’язаний з іонною складовою провідності.

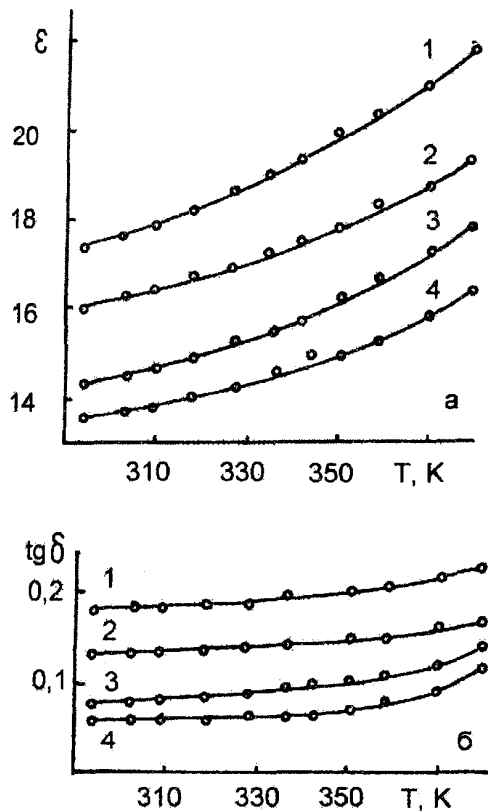


Рис.2. Температурні залежності  $\epsilon$ (а) і  $\text{tg}\delta$  (б) скла  $(\text{AgAsS}_2)_{0,96}(\text{AgI})_{0,04}$ . Частота, Гц: 1 –  $4,0 \cdot 10^8$ ; 2 –  $1,7 \cdot 10^9$ ; 3 –  $3,9 \cdot 10^9$ ; 4 –  $5,2 \cdot 10^9$ .

1. Е.А. Казакова, З.У. Борисова, ФХС, 6, 4, 424, (1980).
2. В.А. Жабрєв, Е.А. Казакова, ФХС, 8, 1, 51, (1982).
3. В.М. Рубиш, В.Ф. Микучєнис, А.П. Кеженис и др., Электронная техника, с. Материаллы, 3, 76, (1983).
4. В.М. Рубиш, А.С. Орлюкас, В.Ф. Микучєнис и др., ФХС, 15, 1, 129, (1989).
5. С. Wagner, Z.Elektrochemie, 60, 1, 4, (1956).
6. Р.П. Беяцкас, И.П. Григас, А.С. Орлюкас и др., Лит. физ. сб., 11, 6, 1029, (1971).
7. Г.И. Сканави, Физика диэлектриков. Область слабых полей, Гос. изд-во

Дослідження частотних залежностей діелектричних параметрів показали, що із збільшенням частоти  $\epsilon$  і  $\text{tg}\delta$  стекол систем  $\text{Ag-As(Sb)-S-I}$  дещо зменшуються (рис.2). Зменшення  $\epsilon$  зв’язано, ймовірно, з віддаленням вимірювальних частот від частот максвелівської релаксації, а зменшення  $\text{tg}\delta$  (по закону, близькому до степеневого) – з переважанням втрат провідності. Однак, хід частотної залежності  $\text{tg}\delta$  (показник степеня не рівний одиниці) дозволяє припустити, що в склах даної системи існують і дипольні релаксаційні втрати, викликані наявністю в склах дипольних структурних угруповань  $\text{Ag}^+\text{S}^-$   $\text{As(Sb)}\text{S}_{2/2}$  і обмеженими переміщеннями іонів, що переборюють потенціальні бар’єри.

Таким чином, на основі проведених досліджень встановлено, що скла системи  $\text{Ag-As(Sb)-S-I}$  володіють електронно-іонним характером провідності. Іонна складова обумовлена переносом заряду катіонами срібла. Діелектричні властивості визначаються, в основному, іонною тепловою поляризацією.

- технико-теор. лит-ры, М.-Л., (1949), 500 с.
8. В.М. Рубиш, Сб.: Новые разработки в области естественных и гуманитарных наук, ч.1, Ужгород, 55, (1990).
9. А. Лидьярд, Ионная проводимость кристаллов, Изд-во иностр. лит-ры, М., (1962), 222 с.
10. В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь, Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках, К., (1969), 187 с.
11. Л.К. Водопьянов, И.Д. Туряница, В.М. Рубиш и др., ФХС, 11, 1, 107, (1985).
12. V. Valiukėnas, V. Vikiūčionis, A. Kežionis, V. Rubiř and A. Orliukas, Solid State Ionics, 17, 155, (1985).

# **CHARGE TRANSFER AND POLARIZATION MECHANISMS OF CHALCOGENIDE GLASSES WITH LARGE CONTENT OF SILVER**

**V.M. Rubish**

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshina str., 54

The conductivity  $\sigma$  and dielectric parameters ( $\epsilon$  and  $\text{tg}\delta$ ) of glasses Ag–As(Sb)–S–I systems have been investigated in the temperature range from 210 to 400 K at frequencies between  $1,0 \cdot 10^4$  and  $5,2 \cdot 10^9$  Hz. The glasses conductivity