

# Influencia del contenido del elemento metálico en la conductividad de calcogenuros amorfos del sistema Ag-As-S

M. J. RUBIO<sup>1</sup>, E. CALERO<sup>1</sup>, A. OROZCO<sup>2</sup>, M. DOMÍNGUEZ<sup>1</sup>, M. OLIVA<sup>2</sup> Y R. JIMÉNEZ-GARAY<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dpto. Física de la Materia Condensada

<sup>2</sup> Dpto. Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Apdo.40, 11150 Puerto Real, Cádiz

Mediante el método de espectroscopía de impedancia compleja se estudia la conductividad en corriente alterna de aleaciones iónicas amorfas del sistema Ag-As-S. Se analiza la dependencia con el contenido del elemento metálico, así como la variación con la temperatura, en un intervalo comprendido entre -50°C y la temperatura de transición vítrea. La conductividad sigue la ley de Jonscher, y la componente continua muestra una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius. Se aprecia un notable aumento de la conductividad con la temperatura para todas las aleaciones. Al analizar la parte continua se obtienen unos valores del factor pre-exponencial que nos sugiere el predominio de una conducción por salto de portadores entre estados localizados, además de una disminución de la Energía de activación al aumentar la proporción de Ag.

*Palabras clave:* Amorfo, iónico, conductividad, plata, calcogenuro.

## Conductivity dependence with Ag content of chalcogenide amorphous of the system Ag-As-S

By means of complex impedance spectroscopy method the a.c conductivity of ionic glassy system Ag-As-S is studied. The dependence with Ag content and the temperature variation are analyzed, at the interval between -50°C and T<sub>g</sub>. The conductivity obeys the Jonscher's law, and the continuous component shows an Arrhenius temperature dependence. Noticeable conductivity increase with temperature is observed for all alloys. The pre-exponential factors suggest a predominant conduction by hopping between localized states, besides an activation energy decrease with increasing Ag content.

*Key words:* Amorphous, ionic, conductivity, silver, chalcogenide.

## 1. INTRODUCCION

Durante los últimos años, surge un interés cada vez mayor por los vidrios calcogenuros, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, por sus potenciales usos prácticos. Destacar su utilización como fotoconductores, células solares, dispositivos de conmutación, serigrafía, etc. Más recientemente, se ha demostrado que los vidrios calcogenuros "dopados" son útiles en la fabricación de electrolitos sólidos, para la determinación de diferentes iones en disolución (1,2).

La conductividad de los amorfos semiconductores, entre los que se encuentran los vidrios calcogenuros, es, en general, bastante insensible a la presencia de impurezas, lo que contrasta con los semiconductores cristalinos, alterables apreciablemente con una pequeña concentración de impurezas. Sin embargo, el incremento de la conductividad causado por la adición de plata en determinados calcogenuros, es una excepción. Mott y Davis (3), dan una explicación en términos de cambios estructurales causados por la presencia de Ag y no por la formación de niveles de impureza. En contraste con la menor conductividad electrónica en semiconductores amorfos que en los cristalinos, debido al potencial no periódico, cabe destacar que la estructura desordenada tiende a aumentar la movilidad iónica.

Este trabajo se centra en el estudio del comportamiento eléctrico de tales materiales, y en concreto, de aleaciones del sistema vítreo calcogenuro metálico Ag-As-S, las cuales poseen una conductividad mixta, gobernando la conducción iónica sobre la electrónica (4). Se llevará a cabo una discusión de los diferentes mecanismos de conducción, así como de la variación de la conductividad con el contenido en plata, a partir de los parámetros obtenidos.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Fabricación de las muestras

Las distintas composiciones se eligieron dentro de la región vítrea determinada en el triángulo de composiciones del sistema Ag-As-S (5), eligiendo una línea de azufre constante, 55% en átomos, y los porcentajes de Ag, 15%, 21% y 27%.

Partiendo de los elementos comerciales con una pureza del 99.99%, se trituran y tamizan hasta conseguir un tamaño de grano < 40 µm. Posteriormente, el material se deposita bien mezclado en un tubo de cuarzo de 6mm de diámetro al que se somete a sucesivas operaciones de vaciado y llenado con gas Helio hasta conseguir una presión residual del orden de 10<sup>-3</sup>

Torr., con el fin de evitar posibles reacciones del material al ser calentado o procesos de oxidación. Tras sellar el tubo, se introduce en un horno giratorio, asegurando la homogeneidad de la mezcla, manteniéndose durante 24h a una temperatura de 650 °C, procediendo, una vez transcurrido este tiempo, al enfriamiento rápido, "quenching", en agua a temperatura ambiente. Una vez obtenida la muestra en forma másica se vuelve a triturar y tamizar, y se fabrican pastillas de 13mm de diámetro y un espesor entre 1-2mm, aplicando una presión uniaxial de 4 toneladas durante varios segundos.

**2.2. Caracterización**

El carácter amorfo del material se verifica mediante un análisis de difracción de rayos-X, con un difractómetro de polvo Siemens D500 con radiación de Mo K $\alpha$  (50KV,30mA), obteniéndose el difractograma característico de estos materiales. Su carácter vítreo queda determinado mediante experiencias no isotermas de calorimetría diferencial de barrido, realizadas en un equipo Perkin-Elmer DSC7, obteniéndose los parámetros térmicos característicos.

Para comprobar la fiabilidad de las proporciones elegidas inicialmente se hace un análisis químico de las muestras en EDS con radiación de Cu(40mA,40KV), encontrándose variaciones menores del 1% respecto a las previstas inicialmente.

**2.3. Medidas en c.a.**

Las medidas se realizan en corriente alterna con un analizador de Impedancias 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Instruments), ya que este material, al poseer Ag en su composición, presenta un carácter iónico, evitándose así los efectos de polarización que se producirían en corriente continua. La configuración electrodoica es de tipo "sandwich" con electrodos de Au evaporado. Se trabaja en un intervalo de frecuencia de 10<sup>7</sup>-10<sup>-2</sup> Hz, con una amplitud de 3V. El rango de temperaturas va desde -50°C hasta valores por debajo de la temperatura de transición vítrea Tg, con el fin de que no surjan procesos de cristalización mientras se efectúan las medidas. Todas las medidas se realizan manteniendo las muestras en una atmósfera de Helio dentro de un criostato cerrado herméticamente y aislado de la luz.

**3. RESULTADOS Y DISCUSION**

**3.1. Impedancia**

Las componentes de la impedancia compleja: Z\*( $\omega$ ) = Z'( $\omega$ ) + i Z''( $\omega$ ) obtenidas para las distintas aleaciones a una misma temperatura se representan en un diagrama de Bode (fig. 1) observándose una disminución en la impedancia a medida que aumentamos el porcentaje de plata. El diagrama de Nyquist (fig. 2) muestra el comportamiento a distintas temperaturas de una de las aleaciones, observándose semicírculos, más o menos deformados, centrados por debajo del eje real, correspondiendo a un modelo no Debye (6). También se observa una disminución de la impedancia al ir aumentando la temperatura, característica ésta de materiales semiconductores (7). A bajas frecuencias, aparece una dispersión debida a las fronteras de grano y a efectos de polarización de los electrodos (8).

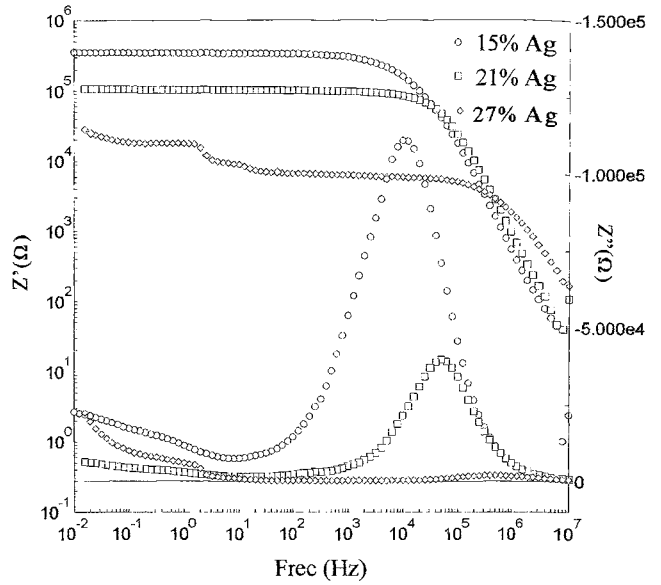


Fig. 1: Diagrama de Bode para todas las aleaciones a T=46°C.

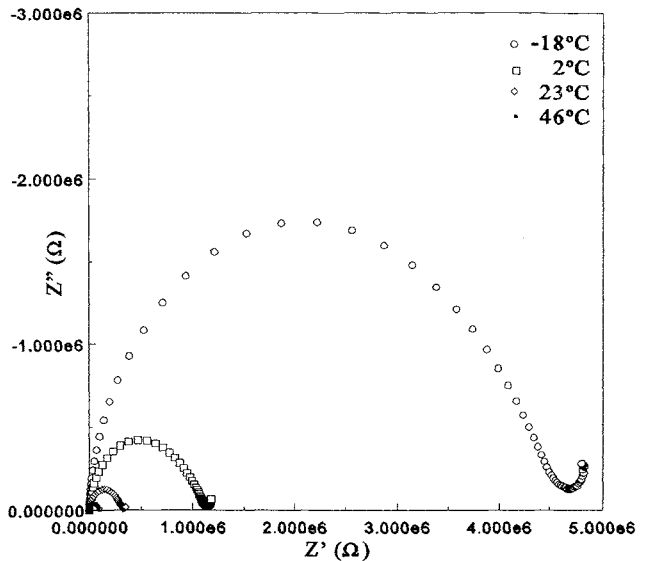


Fig. 2: Diagrama de Nyquist para distintas temperaturas de una aleación con 21% de Ag.

**3.2. Conductividad**

A partir de los resultados de impedancia y junto con el valor del factor geométrico f de cada muestra, se obtiene la conductividad compleja:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{f}{Z^*(\omega)} \quad ; \quad f = \frac{L}{S} = \frac{\text{espesor}}{\text{sección}}$$

Los valores de la conductividad real frente a la frecuencia, siguen la ley empírica de Jonscher (9):

$$\sigma(\omega) = \text{Re}[\sigma^*(\omega)] = \sigma(0) + A \cdot \omega^s$$

donde A y s son parámetros de ajuste dependientes de la temperatura y  $\sigma(0)$  corresponde a la componente continua de la

**TABLA I**  
PARÁMETROS DE AJUSTE A LA LEY DE JONSCHER PARA DIFERENTES TEMPERATURAS

T (K)	Ag <sub>15</sub> As <sub>30</sub> S <sub>55</sub>		Ag <sub>21</sub> As <sub>24</sub> S <sub>55</sub>		Ag <sub>27</sub> As <sub>18</sub> S <sub>55</sub>	
	$\sigma(0)$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	s	$\sigma(0)$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	s	$\sigma(0)$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	s
235	$1.57 \cdot 10^{-9}$	1.2	$8.43 \cdot 10^{-9}$	0.7	$1.81 \cdot 10^{-7}$	0.5
276	$3.96 \cdot 10^{-8}$	0.8	$1.86 \cdot 10^{-7}$	0.6	$2.19 \cdot 10^{-6}$	0.5
319	$4.19 \cdot 10^{-7}$	0.6	$2.08 \cdot 10^{-6}$	0.5	$2.18 \cdot 10^{-5}$	0.6
356	$2.33 \cdot 10^{-6}$	0.5	$1.11 \cdot 10^{-5}$	0.7	$1.01 \cdot 10^{-4}$	0.8

**TABLA II**  
VALORES DE LA LINEALIZACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

	$\Delta E_{\sigma}$ (eV)	$\sigma_0$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
Ag <sub>15</sub> As <sub>30</sub> S <sub>55</sub>	0.45	5.91
Ag <sub>21</sub> As <sub>24</sub> S <sub>55</sub>	0.43	12.87
Ag <sub>27</sub> As <sub>18</sub> S <sub>55</sub>	0.37	15.10

conductividad. En la fig.3 se aprecia, a bajas frecuencias, el predominio del término independiente, y a altas, el comportamiento dispersivo gobernado por el término potencial. La dependencia con la frecuencia de la conductividad está determinada por el cambio en el límite de corriente continua dado por  $\sigma(0)$ , y por el desplazamiento del comienzo de la dispersión hacia valores más altos de frecuencia, ya sea al ir aumentando el contenido de Ag o al ir elevando la temperatura (10), como se refleja en la tabla I.

Para cada aleación,  $\sigma(0)$  va aumentando de forma exponencial con la temperatura, como muestra la fig.4. Dicho comportamiento se expresa mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\sigma(0) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\sigma}}{k_B T}\right)$$

donde  $\sigma_0$  es el denominado factor pre-exponencial y  $\Delta E_{\sigma}$  es la energía de activación asociada a la conductividad. La tabla II recoge estos parámetros para las aleaciones en estudio. El valor del factor pre-exponencial proporciona información sobre el tipo de mecanismo de conducción electrónica predominante. En estas aleaciones se trata, de acuerdo con la literatura(3,11), de un mecanismo de conducción por salto de portadores entre estados localizados en las colas de banda y en el interior del gap. Estos estados están originados por la presencia de centros de defectos como consecuencia de la adición de plata sobre la base calcógenura. Sin embargo, señalar que, a causa del alto contenido en Ag ( $\geq 15\%$ ), gobierna la conducción debida a los portadores iónicos (4).

Por otro lado, notar una ligera disminución de las energías de activación al aumentar el contenido en Ag, comportamiento observado en otros calcógenos con presencia de Ag(12,13). La introducción del elemento metálico en las aleaciones, induce distorsiones en el orden de corto alcance(14), lo que conlleva variaciones en la densidad de estados localizados en las colas de bandas y en el número de centros de defectos, afectando al comportamiento electrónico y provocando un despla-

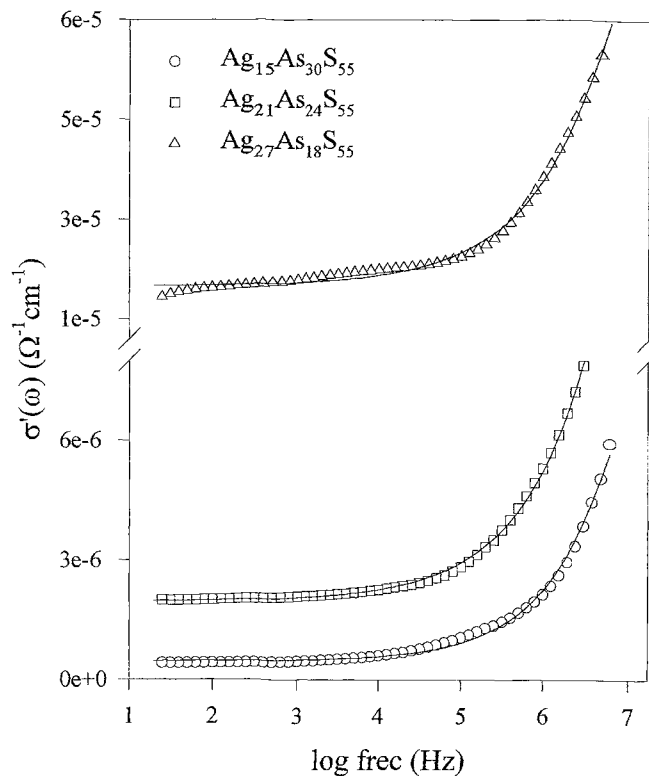


Fig. 3: Conductividad para distintas composiciones del sistema Ag-As-S a la temperatura de 46°C.

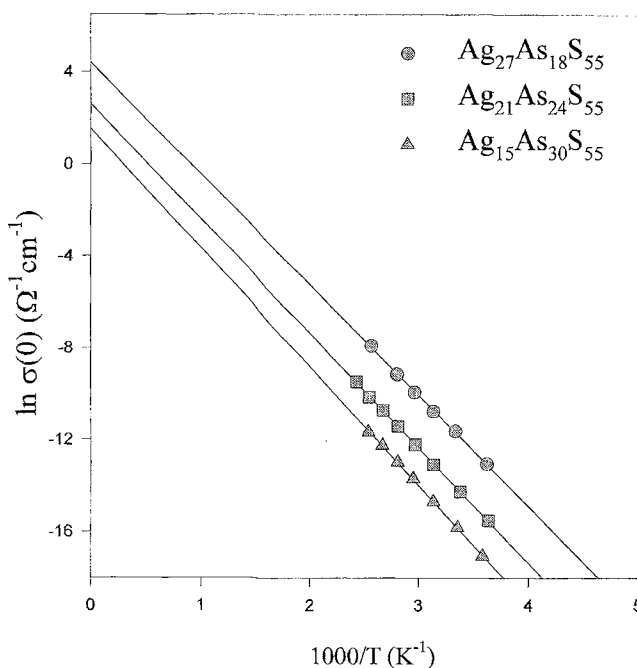


Fig. 4: Ajuste lineal a la Ley de Arrhenius.

zamiento del nivel de Fermi, hechos que podrían explicar la disminución observada en la energía de activación(3).

Estas variaciones en el orden de corto alcance han sido analizadas por otros autores mediante técnicas de difracción de neutrones(15), observándose una disminución en la coordinación de Ag al ir aumentando su contenido. El número medio de

átomos de S covalentemente enlazados con Ag ( $n_S^{Ag}$ ), disminuye de 4 a 3, al pasar del 4% al 25% de Ag(15), mientras que no se observan variaciones significativas en el entorno de los átomos de As ( $n_S^{As-3}$ ).

#### 4. CONCLUSIONES

La evolución de la conductividad con la frecuencia es similar al aumentar el contenido en Ag, a una misma temperatura, que al aumentar la temperatura, a porcentajes constantes de Ag. Estos cambios están reflejados en el desplazamiento hacia frecuencias más altas del carácter dispersivo y en el aumento de la componente continua de la conductividad.

La conducción se realiza mediante portadores electrónicos (huecos) e iónicos, predominando, en la conducción electrónica, el mecanismo de conducción por salto de portadores entre estados localizados. Se trata de una conducción mixta gobernada por la conducción iónica.

Se aprecia un notable incremento de la conductividad al aumentar la temperatura en todas las aleaciones, es un proceso activado térmicamente.

Por otro lado, el aumento significativo de la conductividad con el contenido en Ag, no sólo es debido al aumento de portadores iónicos  $Ag^+$ , sino a los cambios estructurales que se producen con la adición del elemento metálico, como aumento de defectos, cambios en la coordinación de la plata, formación de unidades estructurales polares, etc. Todos estos factores influyen en la energía de activación, provocando una disminución de la misma y el aumento de la conductividad. ◆

#### BIBLIOGRAFÍA

1. A.E. Owen et al. "Chalcogenide glasses as ion-selective materials for solids state electrochemical sensors", *J. Non-Cryst. Solids*, **35-36**, 999-1004 (1980).
2. I.Tohge and K.Tanaka, "Chalcogenide glass electrodes sensitive to heavy metal ions". *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 550-556 (1986).
3. N.F. Mott y E.A. Davis. "Electronic processes in non-crystalline materials", Clarendon Press. Oxford.p.220 1971.
4. M. Ohto, M. Itoh y K. Tanaka."Optical and electrical properties of Ag-As-S glasses". *J. Appl. Phys.* **77**, 1034 (1995).
5. Z.U. Borisova, *Glassy Semiconductors*, Plenum, New York, 1981.
6. A. Hunt. "Non-Debye relaxation and de glass transition", *J. Non-Cryst. Solids*, **160**, 183-227 (1993).
7. Pavlov y Joljov. Propiedades eléctricas de los sólidos, cap. 7. pp.234-287. " Física del estado sólido" Ed.Mir.
8. M. D. Ingram. "Electrical properties of glasses", pp.715-749. "Glasses and Amorphous Materials"( Materials Science and Technology, vol.9), R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer.VCH 1991.
9. A.K. Jonscher. "Dielectric Relaxation in Solids", Chelsea Dielectric Press, London 1983.
10. H. Kahnt. "Ionic transport in glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **203**, 225-231, (1996).
11. A.E. Owen. "The electrical properties of glasses". Department of Electrical Engineering, University of Edinburgh, Scotland.
12. E. Hatjo, R. Belford, P.J.S. Ewen y A. E. Owen. "Electrical Properties of Silver-doped As-S glasses". *J. Non-Cryst. Solids*. **137&138**, 1039-1042 (1991).
13. M. F. Kotkata, M.M. Radwan, F.M. Mctawe y C.S. Mohamed."Estructural based interpretation for the electrical conduction in Ag-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses". *J. Non-Cryst. Solids*. **77&78**, 1229-1232 (1985).
14. V. Mastelaro, S. Bénazeth y H. Dexpert. "Comparative EXAFS study of (Ag<sub>2</sub>X)<sub>y</sub>(As<sub>2</sub>X<sub>3</sub>)<sub>1-y</sub> glasses (X=Se or S)". *J. Non-Cryst. Solids* **185**, 274-282 (1995).
15. I.T. Penfold y P.S. Salmon. "Glass Formation and Short-Range Order in Chalcogenide Materials: The (Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> (0 < x < 1) Pseudobinary Tie Line". *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2164- 2167 (1990).

