

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК NaI НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ СТЕКЛА $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--NaI}^1$

© 2019 г. О. Бошак^{а, *}, А. Кастро^б, В. Лабаш^а, В. Трновцова^с, П. Костка^д, Л. Калвез^б, Д. Ле Кок^б, М. Кублиха^а

^аФакультет материаловедения и технологии, Словацкий технологический университет
Боттова, 25, Трнава, 91724 Словакия

^бУниверситет Ренн 1, Институт химических наук Ренн, Отделение стекла и керамики,
Объединенная исследовательская группа Национального научно-исследовательского центра 6226
Кампус Болье, д. 10В – вход 252, Ренн, 35042 Франция

^сУниверситет имени Константина Философа в Нитре, Отделение физики
ул. Андрея Глинки, 1, Нитра, 94974 Словакия

^дЛаборатория неорганических материалов, место сотрудничества Пражского химико-технологического
университета и Института структуры и механики горных пород АН Чехии
V. Холесовицач, 41, Прага 8, 18209 Чехия

*e-mail: ondrej.bosak@stuba.sk

Поступила в редакцию 08.09.2018 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

Система стекла $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ может содержать большое количество солей щелочных металлов, например, NaI, и такие материалы являются перспективными для использования в качестве твердых электролитов полностью твердотельных аккумуляторов. Настоящая работа сосредоточена на влиянии добавки NaI в стеклянной матрице $(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}$, где $x = 65, 72, 80$ и 88 . Электрические и диэлектрические свойства по переменному току и постоянному току измерены в температурном диапазоне от 20 до 200°C и в частотном диапазоне от 1 Гц до 100 кГц на воздухе при изменении температуры с шагом 10°C. Значения электропроводности существенно увеличиваются при увеличении содержания NaI. Значения проводимости по постоянному току 2.5×10^{-4} См м⁻¹ при комнатной температуре определены для стекол, содержащих 25 и 30 мол. % NaI в матрице $(\text{GeS}_2)_{72}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{28}$ и 30 мол. % NaI в матрице $(\text{GeS}_2)_{65}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{35}$. Образцы, в которых концентрация NaI превышает 20 мол. %, проявляют неудовлетворительную влажостойкость. Для повышения устойчивости состав стекла модифицировали посредством добавки в систему 2.5 мол. % P_2S_5 . Значения энергии активации несколько уменьшаются при увеличении содержания NaI. Соотношение $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$ и добавка P_2S_5 в стеклянной матрице незначительно влияют на транспортные свойства. Механизмы проводимости по постоянному току, электрической релаксации и деполяризации являются аналогичными. Перенос электрического заряда связан с прыжковым перемещением ионов Na^+ или изменением ориентации диполей, содержащих эти ионы.

Ключевые слова: халькогалогенидные стекла, ионная проводимость, диэлектрический модуль

DOI: 10.1134/S0424857019060057

ВВЕДЕНИЕ

Среди разнообразных типов халькогенидных стекол значительное внимание привлекают стекла на основе тройной системы германий–галлий–сера (Ge–Ga–S), благодаря своей хорошей прозрачности для света в видимом диапазоне, а также высокой химической и термической устой-

чивости [1, 2]. Халькогенидные стекла системы $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$ проявляют низкую фононную энергию, высокий показатель преломления, широкий диапазон пропускания и высокую растворимость ионов редкоземельных металлов. GeS_2 представляет собой стеклообразователь, Ga_2S_3 в качестве посредника расширяет область стеклообразования и увеличивает температуру стеклования T_g [3]. Эти свойства являются благоприятными для излучательных переходов в пределах энергетических уровней RE^{3+} , и, таким образом, эти матери-

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела” (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

алы являются перспективными, например, для оптических усилителей на основе РЗМ. Структуру стекол Ge–Ga–S образуют имеющие общие вершины и грани тетраэдры $\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4$ и структурные единицы $\text{S}_3\text{Ga–GaS}_3$, соединенные серными мостиками, а также описаны трикластеры $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_{1/3}\text{S}_{3/p}]_3$ ($p = 2, 3$) [4–9].

Добавка галогенидов щелочных металлов в систему Ge–Ga–S производит два основных эффекта: она расширяет диапазон прозрачности и увеличивает ионную проводимость этих стекол, особенно в случае галогенидов Li, как показано в нескольких исследованиях [4, 10–12].

Легированные щелочными металлами халькогенидные и халькогалогенидные стекла представляют собой перспективные материалы для ряда приложений в качестве твердотельных электролитов [13, 14] или химических датчиков [15]. Эти твердые электролиты можно использовать в системах преобразования энергии, таких как фотоэлектрохимические (ФЭХ) солнечные элементы, в аккумулирующих энергию устройствах, таких как твердотельные аккумуляторы/микроаккумуляторы, и в других технологических приложениях и электрохимических устройствах [16, 17].

Твердотельные литий-серные аккумуляторы привлекают повышенное внимание [18, 19]. Явления роста литиевых дендритов и полисульфидного цикла в традиционных литий-серных аккумуляторах, приводящие к проблемам безопасности и долгосрочной устойчивости, могут быть предотвращены посредством использования твердых электролитов в среде с ионной проводимостью [20, 21]. Твердые электролиты на основе сульфидов являются подходящими для литий-серных аккумуляторов, благодаря своей высокой ионной проводимости и хорошей совместимости с катодными материалами [21–26].

Литиевые аккумуляторы обеспечивают наиболее высокую плотность энергии, что делает их идеальными кандидатами для будущих поколений переносных электронных устройств (ноутбуки, сотовые телефоны, планшеты и т.д.) и гибридных электромобилей. Однако удовлетворение повышенного спроса станет все более затруднительным вследствие ограниченных природных ресурсов лития и прогнозируемого увеличения его цены в ближайшие годы. В отличие от лития, натрия, занимающий четвертое место среди элементов по распространенности в земной коре, представляет собой легкодоступный исходный материал, причем с экономической точки зрения натриевые аккумуляторы представляют собой достойную альтернативу литиевым аккумуляторам, в частности для крупномасштабных стационарных приложений.

Двойные сульфиды галлия и германия представляют собой превосходные стеклообразовате-

ли, и в них могут быть легко внедрены различные сульфиды и хлориды щелочных металлов. К сожалению, стекла с добавкой Na_2S являются весьма гигроскопичными и не подходят для электрохимических приложений в водных растворах [27]. С другой стороны, стекла, модифицированные добавкой галогенидов натрия (NaX) проявляют более высокую химическую устойчивость в воде и могут быть использованы в качестве чувствительных к ионам Na^+ мембран для ионоселективных электродов [27]. Добавление NaX в системы [4, 6, 11, 28] приводит к увеличению их ионной проводимости [11, 29]; они проявляют достаточно высокую ионную проводимость, составляющую вплоть до 10^{-5} См см^{-1} для высоких концентраций NaX [27].

В настоящей работе исследована зависимость электрических и диэлектрических свойств от состава двух систем стекол $[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$ и $\{[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{97.5}(\text{P}_2\text{S}_5)_{2.5}\}_{100-y}(\text{NaI})_y$. P_2S_5 вводили в систему стекла для увеличения влагостойкости [30].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стекла получали методом плавления–закалки, используя компоненты высокой чистоты (Ge 5N, Ga 5N, S 5N и NaI 2N). Их взвешивали в соответствующих пропорциях в перчаточном боксе в атмосфере высокочистого аргона и затем запаивали в вакууме (10^{-5} Па) в кварцевую ампулу, имеющую внутренний диаметр 7 мм и толщину стенок 1 мм. Ампулу нагревали в качающейся печи в течение 12 ч при 850°C . Стекла массой 4 г и толщиной 3 мм получали посредством горизонтальной закалки ампулы в соленой ледяной воде.

Две серии стекол различного состава получали в различные периоды времени согласно описанному выше способу, чтобы оценить влияние состава на электрические и диэлектрические свойства. Первая серия включала стекла, имеющие состав $[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$ для $x = 65, 72, 80, 88$ и $y = 5, 10, 15, 20, 25$. Согласно табл. 1 стекла этой системы далее обозначены I-x-y.

Во второй серии получали стекла новой системы $[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$ (обозначены II-x-y) и $\{[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{97.5}(\text{P}_2\text{S}_5)_{2.5}\}_{100-y}(\text{NaI})_y$ для $x = 65, 72$ и $y = 10, 15, 20, 25, 30, 40$ (обозначены P-x-y). Вышеупомянутые составы стекол сравнивали друг с другом. P_2S_5 добавляли для увеличения устойчивости стекла [30], и фактически синтезированные образцы с P_2S_5 проявляли повышенную влагостойкость.

Электрические и диэлектрические свойства исследовали в температурном диапазоне от 20 до 200°C и в частотном диапазоне от 10^0 до 10^5 Гц в атмосферных условиях, используя высокоточный измеритель индуктивности, емкости и сопротив-

Таблица 1. Обозначения образцов стекла

Обозначение	Система стекла	Значения x^*	Значения y^{**}	Примечание
I- x - y	$[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$	65, 72, 80, 88	5, 10, 15, 20, 25	Первая серия стекол
II- x - y	$[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$	65, 72	10, 15, 20, 25, 30, 40	Вторая серия стекол
P- x - y	$\{[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{97.5}(\text{P}_2\text{S}_5)_{2.5}\}_{100-y}(\text{NaI})_y$	65, 72	10, 15, 20, 25, 30, 40	

*Содержание GeS_2 в стеклянной матрице.

**Содержание NaI.

ления Nioki 3522-50. Температурные зависимости проводимости по переменному току определяли, измеряя соответствующие значения при различных температурах с шагом 10°C . Каждое измерение осуществляли после выдерживания в течение 30 мин для стабилизации температуры и гомогенизации образца. Проводимость по постоянному току определяли, используя частотные зависимости проводимости по переменному току.

Измерения тока термически стимулированной деполяризации (ТТСД) осуществляли при поляризации в поляризационном поле напряженностью 80 В/мм в сухом азоте при 50°C в течение 30 мин. Поляризованные образцы быстро охлаждали до -160°C и отключали внешнее электрическое поле. В течение измерений ТТСД на приборе Novoscontrol Concept 90 наблюдали изменения электрического тока, проходящего через образец, в зависимости от линейно увеличивающейся температуры (при скоростях нагревания 1, 5, 10 и 20°C) [31–33].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости проводимости по постоянному току σ_{DC} стекол первой серии представлены на рис. 1. Во всем температурном диапазоне для стекол наблюдается соотношение типа уравнения Аррениуса

$$\sigma_{\text{DC}} = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT), \quad (1)$$

где σ_0 представляет собой предэкспоненциальный множитель, E_σ – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана, и T – термодинамическая температура. Проводимость по постоянному току обычно увеличивается при увеличении содержания NaI. При 30°C проводимость составляет от 1.3×10^{-6} до $3 \times 10^{-4} \text{ См/м}$ и увеличивается с температурой до 8×10^{-4} – $2 \times 10^{-2} \text{ См/м}$ при 190°C . Энергия активации проводимости незначительно уменьшается при увеличении содержания NaI от 0.46 до 0.40 эВ (см. соответствующие значения в табл. 2). Проводи-

мость по постоянному току также незначительно зависит от состава основы стекла и увеличивается при увеличении соотношения $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$, но значения энергии активации проводимости остаются почти постоянными для всех образцов ($0.40 \pm 0.02 \text{ эВ}$; см. табл. 2). Это означает, что механизм проводимости, вероятно, является одинаковым для всех образцов в первой серии, независимо от соотношения $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$ и/или концентрации NaI. Наиболее вероятный механизм проводимости представляет собой прыжковое перемещение ионов натрия в сетке стекла $\text{GeS}_2\text{–Ga}_2\text{S}_3$. При 30°C проводимость составляет от 1.3×10^{-6} до $3 \times 10^{-4} \text{ См/м}$; при 190°C она составляет от 8×10^{-4} до $2 \times 10^{-2} \text{ См/м}$. Энергия активации проводимости незначительно уменьшается при увеличении содержания NaI от 0.46 до 0.40 эВ (табл. 2). Проводимость по постоянному току незначительно увеличивается при увеличении соотношения $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$, но энергия активации проводимости почти не зависит от данного соотношения и составляет $0.40 \pm 0.02 \text{ эВ}$

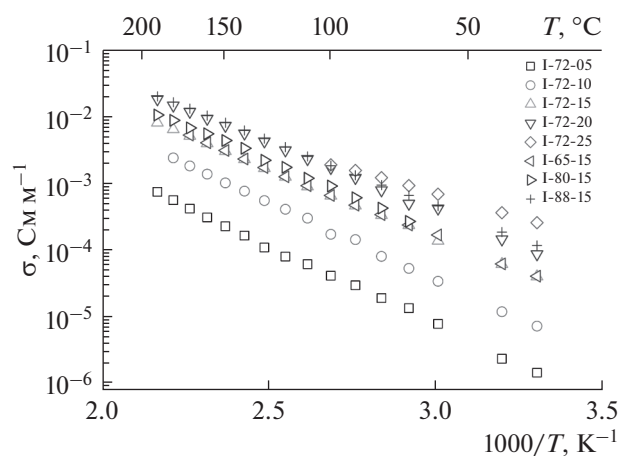


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости по постоянному току разнообразных стекол $[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$, обозначенных I- x - y .

Таблица 2. Энергия активации проводимости по постоянному току E_{σ} , предэкспоненциальный множитель σ_0 , и соответствующий коэффициент корреляции r стекол

Стекло	Энергия активации E_{σ} , эВ	Предэкспоненциальный множитель σ_0 , См м ⁻¹	Коэффициент корреляции r
I-70-05	0.46 ± 0.03	83 ± 11	-0.99938
I-72-10	0.46 ± 0.02	320 ± 35	-0.99961
I-72-15	0.40 ± 0.02	205 ± 17	-0.99968
I-72-20	0.40 ± 0.02	468 ± 47	-0.99951
I-72-25	0.28 ± 0.02	13 ± 1	-0.99968
I-65-15	0.40 ± 0.02	182 ± 18	-0.99961
I-88-15	0.42 ± 0.03	427 ± 55	-0.99939
I-80-15	0.39 ± 0.01	359 ± 14	-0.99993

Таблица 3. Параметры частотной зависимости проводимости по переменному току $\sigma_{AC}(f) = \sigma(0) + Af^n$ для стекол при 30°C

Стекло	$\sigma(0)$, См м ⁻¹	A , См м ⁻¹	n
I-72-05	6.80×10^{-7}	2.84×10^{-8}	0.49
I-72-10	5.35×10^{-6}	1.92×10^{-8}	0.59
I-72-15	2.01×10^{-5}	4.76×10^{-8}	0.57
I-72-20	8.11×10^{-5}	3.15×10^{-7}	0.45
I-72-25	1.54×10^{-4}	1.42×10^{-6}	0.38
I-65-15	2.03×10^{-5}	3.87×10^{-8}	0.59

(табл. 2). Наиболее вероятный механизм проводимости представляет собой прыжковое перемещение ионов натрия. Три состава стекла, в том числе $[(\text{GeS}_2)_{72}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{28}]_{75}(\text{NaI})_{25}$ (I-72-25), $[(\text{GeS}_2)_{72}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{28}]_{80}(\text{NaI})_{20}$ (I-72-20) и

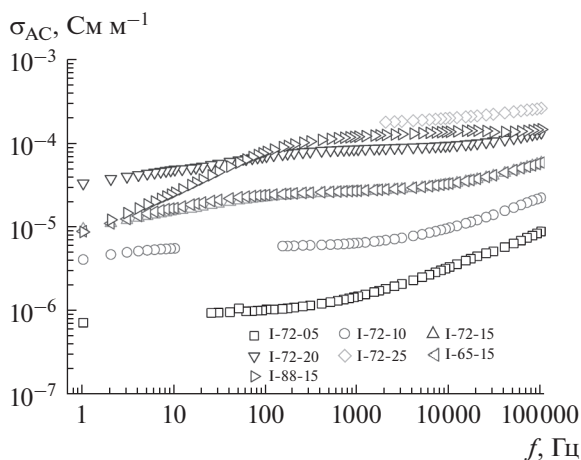


Рис. 2. Частотные зависимости проводимости по переменному току стекол $[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$, обозначенных I-x-y.

$[(\text{GeS}_2)_{88}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{12}]_{85}(\text{NaI})_{15}$ (I-88-15), проявляют наиболее высокую проводимость.

Частотные зависимости проводимости по переменному току стекол первой серии измерены при 30°C и представлены на рис. 2. Эти зависимости могут быть выражены уравнением

$$\sigma_{ac}(f) = \sigma(0) + Af^n, \quad (2)$$

где $n = 0.38-0.59$. Параметры A , $\sigma(0)$ и n вычислены посредством аппроксимации полученных при 30°C экспериментальных данных с помощью уравнения (2) и представлены в табл. 3. Параметр A увеличивается, в то время как показатель n уменьшается при увеличении проводимости по постоянному току. Параметр $\sigma(0)$ соответствует проводимости по постоянному току при 30°C. Компонент проводимости по переменному току Af^n часто объясняют механизмом парного прыжкового перемещения под действием фононов на уровень Ферми или прыжковым перемещением биполяронов через коррелированный барьер. Однако универсальная модель Джоншера для диэлектрического отклика, по-видимому, представляет собой наиболее правдоподобное объяснение данных экспериментов при переменном токе.

Диэлектрический отклик исследованных стекол изучали, используя модульную спектроскопию. Комплексный электрический модуль M^* ввел Маседо [34–36] как обратное значение комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* согласно выражению

$$M^* = M' + jM'' = (\epsilon_r^*)^{-1}. \quad (3)$$

Построение графика комплексного электрического модуля в комплексной плоскости является перспективным для описания кривой, лишь незначительно отличающейся от полукруга, с центром вблизи оси M' для систем с единственным или очень узким интервалом времени релаксации (наиболее распространенный случай). Может быть обнаружена частотная зависи-

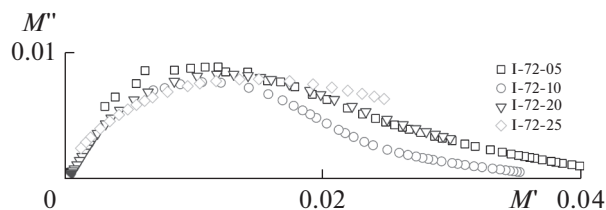


Рис. 3. Модульные диаграммы стекол [(GeS₂)_x(Ga₂S₃)_{100-x}]_{100-y}(NaI)_y при 30°C.

мость $M''(f)$, которая незначительно отличается от распределения Дебая с максимумом при частоте, соответствующей обратному значению времени релаксации ($1/\tau$) [36].

Полученные формы модульных диаграмм зависимости M'' от M' представляли собой пологие круглые дуги и протяженные высокочастотные хвосты, как показано на рис. 3. Значение ϵ_{rs} равняется обратному значению M' , которое определяют как точку пересечения модульной диаграммы с осью M' . Таким образом, можно лишь приблизительно оценить, что относительная статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_{rs} составляет от 22 до 35. Вычисленные значения подтвердил анализ Крамерса–Кронига для частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости. Хотя точные значения диэлектрической проницаемости не могут быть получены вследствие большой экспериментальной ошибки, тенденция зависимости от концентрации NaI является очевидной: при увеличении содержания NaI увеличиваются значения диэлектрической проницаемости. Соотношение GeS₂/Ga₂S₃ производит лишь небольшое влияние на диэлектрическую проницаемость, как можно видеть на рис. 4, где представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости стекол первой серии. Выявленная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и частоты обусловлена эффектами интенсивной поляризации вблизи электродов.

Правильная форма модульных спектров (рис. 5) подтверждает единый механизм проводимости и относительно хорошую упорядоченность структуры стекол. Спектры несимметрично расширены по сравнению со спектрами Дебая и имеют высокочастотный хвост. Их максимумы сдвигаются в область высоких частот при увеличении проводимости по постоянному току стекол; это означает, что они сдвигаются в область высоких частот также и при увеличении температуры (рис. 6).

Время электрической релаксации τ вычислено по положению максимума M' ($2\pi f_{max}, \tau = 1$) для данного стекла и температуре, и полученные значения представлены на рис. 7. Энергию актива-

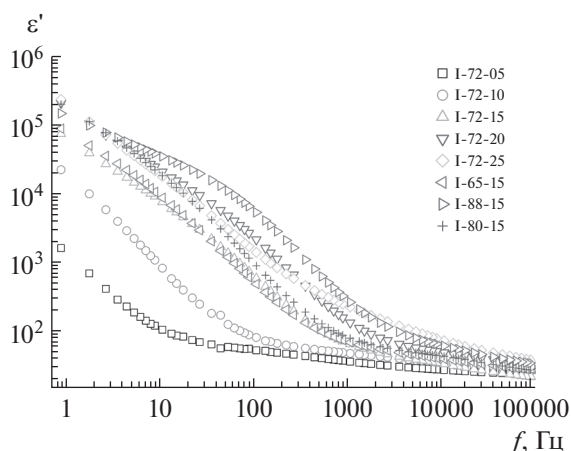


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости стекол [(GeS₂)_x(Ga₂S₃)_{100-x}]_{100-y}(NaI)_y.

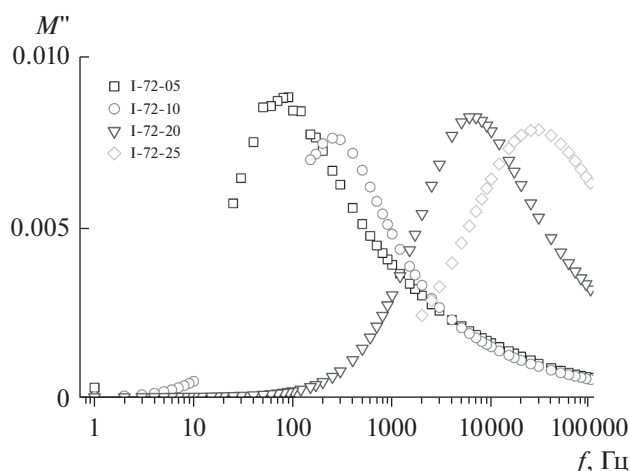


Рис. 5. Модульные спектры стекол [(GeS₂)_x(Ga₂S₃)_{100-x}]_{100-y}(NaI)_y при 30°C.

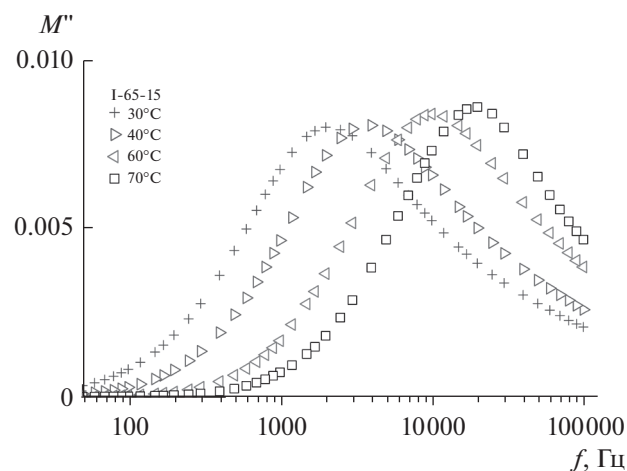


Рис. 6. Модульные спектры стекла [(GeS₂)₆₅(Ga₂S₃)₃₅]₈₅-(NaI)₁₅ при различных температурах.

Таблица 4. Энергия активации релаксации E_τ , предэкспоненциальный множитель τ_0 и соответствующий коэффициент корреляции r стекол $[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$ ($I-x-y$)

Стекло	Энергия активации E_τ , эВ	Предэкспоненциальный множитель $10^{11} \times \tau_0$, с ⁻¹	Коэффициент корреляции r
I-72-05	0.46 ± 0.03	3.7 ± 1.7	0.99487
I-72-10	0.47 ± 0.02	0.72 ± 0.34	0.99931
I-72-15	0.35 ± 0.03	1.4 ± 0.4	0.99687
I-72-20	0.39 ± 0.04	0.58 ± 0.28	0.99188
I-65-15	0.44 ± 0.06	3.2 ± 1.6	0.98087
I-88-15	0.29 ± 0.06	15.5 ± 2.9	0.9845
I-80-15	0.34 ± 0.06	5.6 ± 2.2	0.96949

ции E_τ и предэкспоненциальный множитель τ_0 электрической релаксации получали из температурных зависимостей времени электрической релаксации, используя выражение

$$\tau = \tau_0 \exp(E_\tau/kT). \quad (4)$$

Вычисленные значения E_τ и τ_0 кратко представлены в табл. 4 вместе с коэффициентом корреляции r .

Энергия активации электрической релаксации уменьшается при увеличении содержания NaI и также при увеличении соотношения $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$ (см. табл. 4). Энергия активации электрической релаксации близка к энергии активации проводимости по постоянному току. Это показывает, что механизмы проводимости по постоянному току и электрической релаксации яв-

ляются одинаковыми или очень близкими. Как описано выше, они связаны с прыжковым перемещением ионов Na^+ в сетке стекла.

Все стекла проявляют один интенсивный низкотемпературный пик при измерениях ТТСД, как следует из рис. 8. Энергия активация соответствующей деполяризации вычислена по увеличению тока при увеличении температуры с различными скоростями нагревания и представлены в табл. 5. Она уменьшается от 0.48 до 0.30 эВ при увеличении концентрации NaI. Эта тенденция аналогична тенденции изменения E_σ . Релаксация дипольных частиц, содержащих ионы Na^+ , представляет собой наиболее вероятную причину такого поведения. Положение пиков сдвигается в область высоких температур при уменьшении про-

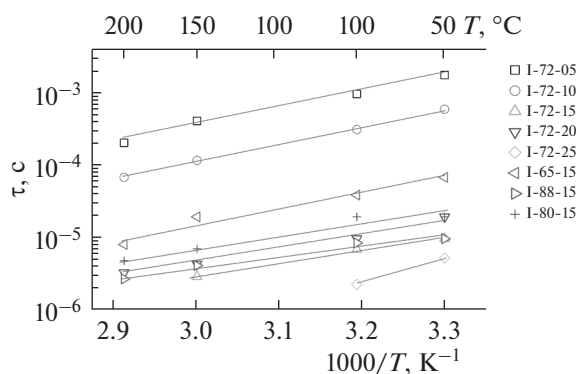


Рис. 7. Частотные зависимости времени релаксации стекол $[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$ при различных температурах. Линии представляют линейное приближение экспериментальных данных с использованием уравнения (4).

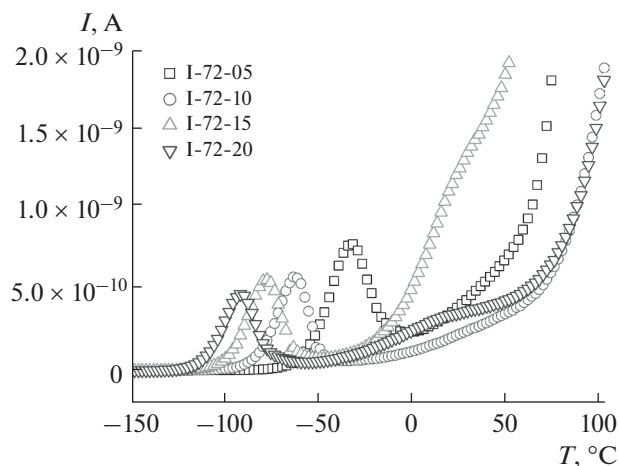


Рис. 8. Измерения ТТСД стекол $[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$.

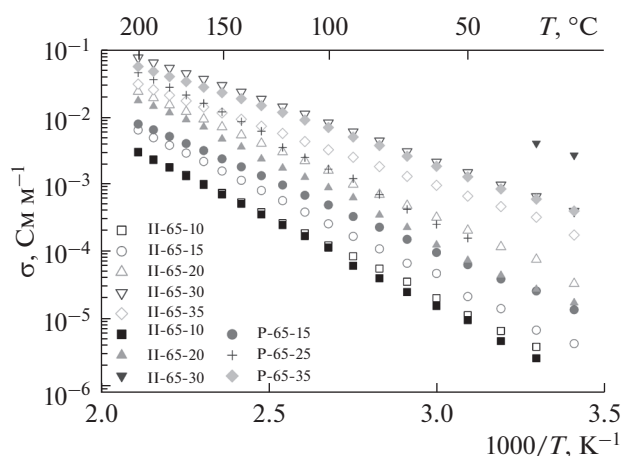


Рис. 9. Температурные зависимости проводимости по постоянному току стекол $[(\text{GeS}_2)_{65}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{35}]_{100-y}(\text{NaI})_y$ и стекл, модифицированных добавкой P_2S_5 , обозначенных II-65- y и P-65- y соответственно.

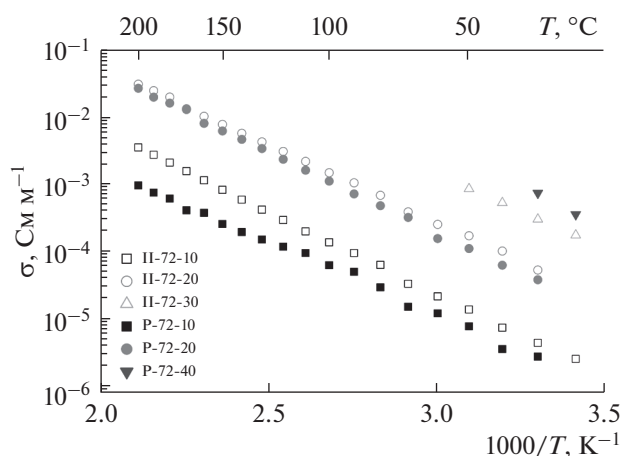


Рис. 10. Температурные зависимости проводимости по постоянному току разнообразных стекол $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$ ($-\text{P}_2\text{S}_5$) с соотношением содержания $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3 = 72/28$.

проводимости по постоянному току стекол $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaI}$.

Измерения при постоянном токе второй серии образцов системы стекол $[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$ (обозначены II- x - y) осуществляли вскоре после получения стекла и после открывания ампулы, в которой синтезировали стекло, чтобы сократить до минимума влияние атмосферной влажности на измеряемые значения. Значения проводимости по постоянному току подчиняются уравнению Аррениуса (1). Температурные зависимости проводимости по постоянному току, представленные на рис. 9 и 10, сопоставимы с предшествующими результатами, проиллюстрированными графически на рис. 1. Стекла, полученные в двойной системе $(\text{GeS}_2)_{65}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{35}$ посредством добавки NaI (обозначены II-65- y), характеризует существенное увеличение значений электропроводности в зависимости от увеличения концентрации NaI (см. рис. 9). Такой же эффект можно наблюдать также в случае стекол, стаби-

лизированных добавкой P_2S_5 , а именно стекол $\{[(\text{GeS}_2)_{65}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{35}]_{97.5}(\text{P}_2\text{S}_5)_{2.5}\}_{100-y}(\text{NaI})_y$ (обозначены P-65- y). Добавка P_2S_5 влияет на значения электропроводности при пониженных меньших температурах, а также на энергию активации (см. табл. 6). Влияние P_2S_5 на проводимость по постоянному току не является таким существенным, как в случае NaI.

На рис. 10 представлено существенное увеличение измеренных значений проводимости при увеличении концентрации NaI для стекол $[(\text{GeS}_2)_{72}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{28}]_{100-y}(\text{NaI})_y$ (обозначены II-72- y) и стекл с добавкой P_2S_5 , т.е. $\{[(\text{GeS}_2)_{72}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{28}]_{97.5}(\text{P}_2\text{S}_5)_{2.5}\}_{100-y}(\text{NaI})_y$ (обозначены P-72- y). Присутствие P_2S_5 не производит существенного влияния на значения проводимости по постоянному току и энергии активации; это означает, что добавка P_2S_5 может быть использована для стабилизации стекла и для увеличения влагостойкости стекла при одновременном сохранении его электрических свойств.

Таблица 5. Температуры, соответствующие пикам спектров ТТСД, и значения энергии активации стекол $[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{100-y}(\text{NaI})_y$

Стекло	T , °C	$E_{\text{ТТСД}}$, эВ
I-72-05	-34	0.466
I-72-10	-64.5	0.391
I-72-15	-79	0.340
I-72-20	-91.5	0.308

Таблица 6. Энергия активации проводимости по постоянному току E_{σ} , предэкспоненциальный множитель σ_0 , и соответствующий коэффициент корреляции r стекол с соотношением $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$ 72/28 и 65/35 и стекол с добавкой P_2S_5

Стекло	Энергия активации E_{σ} , эВ	Предэкспоненциальный множитель σ_0 , См м ⁻¹	Коэффициент корреляции r
П-65-10	0.49 ± 0.03	464 ± 25	-0.9999
П-65-15	0.49 ± 0.05	1200 ± 120	-0.99969
П-65-20	0.42 ± 0.03	730 ± 40	-0.99986
П-65-30	0.35 ± 0.03	412 ± 17	-0.99988
П-65-35	0.33 ± 0.02	108 ± 4	-0.9999
Р-65-10	0.51 ± 0.05	960 ± 90	-0.99976
Р-65-15	0.42 ± 0.02	266 ± 13	-0.99988
Р-65-20	0.47 ± 0.03	2300 ± 300	-0.99935
Р-65-25	0.50 ± 0.04	12000 ± 1500	-0.99956
Р-65-35	0.33 ± 0.02	211 ± 12	-0.99975
П-72-10	0.48 ± 0.04	480 ± 42	-0.99975
П-72-20	0.46 ± 0.04	2180 ± 190	-0.99973
П-72-30	0.43 ± 0.05	4600 ± 1250	-0.99979
Р-72-10	0.43 ± 0.05	33 ± 7	-0.99814
Р-72-20	0.48 ± 0.03	3200 ± 360	-0.99958

ВЫВОДЫ

Проводимость по постоянному току системы стекла $\text{GeS}_2\text{—Ga}_2\text{S}_3\text{—NaI}$ увеличивается, и энергия активации проводимости незначительно уменьшается при увеличении концентрации NaI. Проводимость по постоянному току этих стекол также незначительно увеличивается при увеличении соотношения $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$, но энергия активации проводимости почти не зависит от этого соотношения. Это подтверждает, что механизм проводимости является одинаковым во всех исследованных стеклах и, по мнению авторов, его обуславливает преимущественно прыжковое перемещение ионов Na^+ в сетке стекла Ge—Ga—S .

Универсальная модель диэлектрического отклика Джоншера, по-видимому, представляет собой наиболее правдоподобное объяснение настоящих экспериментов при переменном токе. Диэлектрическая проницаемость исследованных стекол увеличивается при увеличении содержания NaI, в то время как соотношение $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$ производит лишь незначительное влияние на диэлектрическую проницаемость. Энергия активации электрической релаксации, определенная по модульным спектрам, уменьшается при увеличении содержания NaI и также уменьшается при увеличении соотношения $\text{GeS}_2/\text{Ga}_2\text{S}_3$.

Измерения ТТСД показали один интенсивный низкотемпературный пик деполяризации

для всех стекол. Энергия активации соответствующей релаксации уменьшается при увеличении концентрации NaI. Механизмы проводимости по постоянному току, электрической релаксации и деполяризации являются аналогичными. Вероятно, они связаны с прыжковым перемещением ионов Na^+ или изменением ориентации диполей, содержащих эти ионы.

Добавка P_2S_5 увеличивает химическую устойчивость стекол в системе $\{[(\text{GeS}_2)_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}]_{97.5}(\text{P}_2\text{S}_5)_{2.5}\}_{100-y}(\text{NaI})_y$ для $x = 65$ и $x = 72$ и не вызывает значительных изменений электропроводности и энергии активации процесса проводимости в данной системе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящую работу финансировал Словацкий научный фонд в рамках проектов VEGA 1/0238/17, VEGA 1/0235/18, APVV SK-FR-2015-0006 и APVV DS-2016-0038. П. Костка благодарит за поддержку Академию наук Чехии в рамках программы долгосрочного концептуального развития исследовательских организаций RVO 67985891 и Министерство образования молодежи и спорта Чехии в рамках проекта № 8X17039.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая работа не содержит какие-либо исследования людей или животных, выполненные кем-либо из авторов.

ПРОТИВОРЕЧИЕ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствуют противоречия интересов.

ВКЛАДЫ АВТОРОВ

Д. Ле Кок, А. Кастро и Л. Калвез готовили образцы стекол для экспериментов. О. Бошак и М. Кублиха выполняли измерения электропроводности по постоянному току и снимали модульные спектры. В. Лабаш осуществлял измерения ТТСД. О. Бошак, М. Кублиха, В. Грновцова и П. Костка составили первую редакцию рукописи. Все авторы редактировали рукопись и утвердили окончательную редакцию.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Номера авторов в открытом идентификаторе исследователей: О. Бошак (0000-0001-6467-5398), А. Кастро, В. Лабаш (0000-0001-9903-8508), В. Грновцова (0000-0002-5386-3198), П. Костка (0000-0003-2868-1322), Л. Калвез (0000-0003-3927-2161), Д. Ле Кок (0000-0001-7898-3463), М. Кублиха (0000-0003-4987-6233)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen, F., Yua, Q., Qiao, B., Xu, T., Dai, S., and Ji, W., Investigations of structure and nonlinear optical properties of gold doped germanium–gallium–sulfur chalcogenide glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 2015, vol. 412, p. 30.
- Adam, J.L., Zhang, X.H., Shiryayev, V.S., Churbanov, M.F., Bureau, V., Lucas, P., Musgraves, J.D., Danto, S., Richardson, K., Sanghera, J., Gibson, D., Tanaka, K., Pradel, A., Ribes, M., Shpotyuk, O., Golovchak, R., Kozdras, A., Orava, J., Kohoutek, T., Wagner, T., Calvez, L., Heo, J., Chung, W.J., Boussard-Plédel, C., Troles, J., Brilland, L., Pant, R., Eggleton, B.J., Hewak, D.W., Nazabal, V., Kityk, I., Jain, H., Kovalskiy, A., Vlcek, M., Hyot, B., Tatsumisago, M., and Hayashi A., Chalcogenide glasses: Preparation, Properties and Applications. in *Chalcogenide Glasses*. Edited by Adam, J.-L. and Zhang, X. Woodhead Publishing, 2014.
- Agrawal, G., *Applications of Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press, 2008.
- Bréhault, A., Cozic, S., Boidin, R., Calvez, L., Bychkov, E., Masselin, P., Zhang, X., and Le Coq, D., Influence of NaX (X = I or Cl) additions on GeS₂–Ga₂S₃ based glasses, *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, vol. 220, p. 238.
- Guo, H., Zhai, Y., Tao, H., Dong, G., and Zhao, X., *Mater. Sci. Eng. B Solid*, 2007, vol. 138, p. 235.
- Tverjanovich, A., Tveryanovich, Y.S., and Loheider, S., *J. Non-Crystalline Solids*, 1996, vol. 208, p. 49.
- Masselin, P., LeCoq, D., Cuisset, A., and Bychkov, E., *Opt. Mater. Exp.* 2012, vol. 2(12), p. 1768.
- Pethes, I., Nazabal, V., Chahal, R., Bureau, B., Kaban, I., Belin, S., and Jovari, P., Local motifs in GeS₂–Ga₂S₃ glasses, *J. Alloys and Compounds*, 2016, vol. 673, p. 149.
- Loireau-Lozac'h, A. M., Keller-Besrest, F., and Be'nazeth, S., Short and Medium Range Order in Ga–Ge–S Glasses: An X-Ray Absorption Spectroscopy Study at Room and Low Temperatures, *J. Solid State Chemistry*, 1996, vol. 123, p. 60.
- Yao, W.L. and Martin, S.W., Ionic conductivity of glasses in the MI + M₂S + (0.1Ga₂S₃ + 0.9GeS₂) system (M = Li, Na, K and Cs), *Solid State Ionics*, 2008, vol. 178 [33–34], p. 1777–84.
- Tver'yanovich, Y.S., Aleksandrov, V.V., Murin, I.V., and Nedoshovenko, E.G., Glass forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogenide glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 1999, vol. 256&257, p. 237.
- Kolář, J., Wágner, T., Zima, V., Stehlík, Š., Frumarová, B., Beneš, L., Vlček, M., Frumar, M., and Kasap, S.O., Ion conductive chalcogenide glasses in LiI–Ga₂S₃–GeS₂ system, *J. Non-Crystalline Solids*, 2011, vol. 357 [11–13], p. 2223.
- Takada, K., Inada, T., Kajiyama, A., Kouguchi, M., Sasaki, H., Kondo, S., Michiue, Y., Nakano, S., Tabuchi, M., and Watanabe, M., *Solid State Ionics*, 2004, vol. 172, p. 25.
- Hayashi, A., Noi, K., Sakuda, A., and Tatsumisago, M., *Nat. Commun.*, 2012, vol. 3, p. 856.
- Bychkov, E., Tveryanovich, Y., and Vlasov, Y., in: Fairman, R., Ushkov, B. (Eds.), *Applications of Chalcogenide Glasses, Semiconductors and Semi-metals Series*, Elsevier, New York–London, 2004.
- Frumar, M. and Wagner, T., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2003, vol. 7, p. 117.
- Patil, D.S., Konale, M.S., Kolar, J., Shimakawa, K., Zima, V., and Wagner, T., Ionic conductivity study of LiI–Ga₂S₃–GeS₂ chalcogenide glasses using a random-walk approach, *Pure Appl. Chem.*, 2015, vol. 87(3), p. 249.
- Judez, X., Zhang, H., Li, C., Eshetu, G.G., Gonzalez-Marcos, J.A., Armand, M., and Rodriguez-Martinez, M., Review solid electrolytes for safe and high energy density lithium-sulfur batteries: promises and challenges, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, A6008.
- Manthiram, A., Yu, X., and Wang, S., Lithium battery chemistries enabled by solid state electrolytes, *Nat. Rev. Microbiol.*, 2017, vol. 2, p. 16103.
- Lin, Z. and Liang, C., Lithium-sulfur batteries: from liquid to solid cells, *J. Mater. Chem.*, 2015, vol. A 3, p. 936.
- Fan, B. et al., Ionic conductive GeS₂–Ga₂S₃–Li₂S–LiI glass powders prepared by mechanical synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 740, p. 61.

22. Kato, Y., Hori, S., Saito, T., Suzuki, K., Hirayama, M., Mitsui, A., Yonemura, M., Iba, H., and Kanno, R., High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nat. Energy*, 2016, vol. 1, p. 16030.
23. Seino, Y., Ota, T., Takada, K., Hayashi, A., and Tatsu-misago, M., A sulphide lithium superion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 627.
24. Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., and Mitsui, A., A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, p. 682.
25. Yamashita, M. and Yamanaka, H., Formation and ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ glasses and thin films, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, p. 151.
26. Jiang, Ch., Li, H., and Wanga, Ch., Recent progress in solid-state electrolytes for alkali-ion batteries, *Science Bulletin*, 2017, vol. 62, p. 1473.
27. Paraskiva, A., Bokova, M., and Bychkov, E., Na^+ ion conducting glasses in the $\text{NaCl}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ system: A critical percolation regime, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 299, p. 2.
28. Borisova, Z.U., Bychkov, E.A., and Tver'yanovich, Y.S., *Interaction of Metals with Chalcogenide Glasses*, Leningrad State University, Leningrad, 1991. [Борисова, З.У., Бычков, Е.А., Тверьянович, Ю.С. Взаимодействие металлов с халькогенидными стеклами. Ленинградский государственный университет. Ленинград. 1991.]
29. Yao, W. and Martin, S.W., *Solid State Ion.*, 2008, vol. 178, p. 1777.
30. Martin, S.W., Bischoff, and Schuller, K., *J. Phys Chem B.*, 2015, vol. 119(51), p. 15738–51
31. Kalužný, J., Kubliha, M., Labaš, V., Poulain, M., and Taïbi, Y., *J. Non-Crystalline Solids*, 2009, vol. 355, iss. 37–42, p. 2031.
32. Kubliha, M., Soltani, M.T., Trnovcová, V., Legouera, M., Labaš, V., Kostka, P., Le Coq, D., and Hamzaoui, M., *J. Non-Crystalline Solids*, 2015, vol. 428, p. 42.
33. Labaš, V., Poulain, M., Kubliha, M., Trnovcová, V., and Goumeidane, F., *J. Non-Crystalline Solids*, 2013, vol. 377, p. 66.
34. Moynihan, C.T., Bosech, L.P., and Laberge, N.L., *Phys.Chem. Glasses*, 1973, vol. 14, p. 122.
35. Molak1, A., Paluch, M., Pawlus, S., Klimontko, J., Ujma, Z., and Gruszka, I., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, vol. 38, p. 1450.
36. Davidson, D.W., Cole, and R.H., Chem., *J. Chem. Phys.*, 1950, vol. 18, p. 1417.