

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $WO_3-P_2O_5$

© С. В. Першина

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: svpershina_86@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2018 г.

После доработки 16 января 2019 г.

Принята к публикации 28 января 2019 г.

Методом закаливания расплава получены стекла в системе $xWO_3-(100-x)P_2O_5$ ($x = 70, 75, 80, 82$ мол%). Электропроводность составов изучена комбинацией электрохимических методов: импедансной спектроскопией, импульсным и на постоянном токе с разными электродами в температурном интервале 25–320°C. Показано, что вольфрамфосфатные стекла являются преимущественно электронными проводниками, обладающими полупроводниковыми свойствами. Установлено, что с ростом содержания оксида вольфрама электропроводность стекол увеличивается. Наибольшей электропроводностью при комнатной температуре ($6.7 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹) обладает состав $82WO_3-18P_2O_5$.

Ключевые слова: полупроводниковые стекла; вольфрамфосфатные стекла; импедансная спектроскопия; импульсный метод; омические контакты

DOI: 10.1134/S0044461819040030

Исследование стекол на основе оксидов переходных металлов представляет практический интерес с точки зрения их возможного применения в различных электрохимических, электронных и электрооптических устройствах [1–4]. В работе [5] показано, что фосфатные стекла на основе WO_3 и MoO_3 являются хорошей матрицей для интеркаляции и деинтеркаляции ионов Na^+ и Li^+ вследствие малых объемных изменений, поэтому перспективны в качестве электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Главным компонентом полупроводниковых стекол является оксид переходного металла (более 50 мол%), например V_2O_5 , TiO_2 , CuO , WO_3 , MoO_3 , FeO и др. [6]. Однако эти оксиды сами по себе стекла не образуют, за исключением V_2O_5 (стекло из чистого оксида ванадия может быть получено путем осаждения из газовой фазы). Таким образом, для получения стеклообразных материалов необходимо введение стеклообразователя, который сам по себе не участвует в процессе электронного транспорта [7]. С точки зрения структурных и кинетических теорий образования стекол, содержащих ионы переходных металлов, наиболее распространенными стеклообразователями являются P_2O_5 , B_2O_3 , SiO_2 [8].

Как сообщается в литературных источниках, стекла на основе оксидов переходных металлов являются

электронными полупроводниками, и их электропроводность осуществляется за счет перескока электронов от ионов в пониженном валентном состоянии к ионам в нормальном состоянии [4, 9]. Обязательным условием для осуществления акта проводимости в подобных стеклах является одновременное существование ионов в разных валентных состояниях. Стоит отметить, что величина электропроводности полупроводниковых стекол зависит как от концентрации оксида переходного металла, так и соотношения концентраций ионов в разной степени окисления, на что оказывают влияние многочисленные факторы: температура плавления, время выдержки расплава, атмосфера при синтезе, фазовое разделение [6, 9].

В электропроводящих стеклах процесс переноса электрического заряда определяется по трем возможным механизмам проводимости: 1) по локализованным состояниям хвостов зон проводимости и валентной зоны; 2) по нелокализованным состояниям хвостов зон проводимости и валентной зоны; 3) по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми [10]. Во всех трех случаях проводимость носит активационный характер и определяется величиной энергии активации E_a . Обычно температурная зависимость проводимости таких стекол имеет два участка — низкотемпературный и высокотемпературный

[7]. Большая часть публикаций посвящена исследованию электропроводности полупроводниковых стекол при температурах ниже комнатной [7, 11, 12]. В области низких температур возможен прыжковый перенос электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. В этом случае все экспериментальные данные обсуждаются в рамках теории Мотта. В высокотемпературной области определяющими параметрами являются энергия активации и предэкспоненциальный фактор [13, 14]. Стоит отметить, что температурные диапазоны данных областей индивидуальны для разного класса полупроводниковых стекол [7].

В основном электрические свойства стекол на основе оксидов переходных металлов исследуются на постоянном токе [7, 11, 15, 16], в то время как изучению их частотной зависимости проводимости уделяется значительно меньше внимания [9, 12, 17]. Это объясняется прежде всего сложностью корректной интерпретации частотной зависимости проводимости. Отметим, что существует определенная зависимость между проводимостями, измеренными на постоянном и переменном токе [9, 12]. Наглядно это показано в работе [18] для аморфных пленок на основе WO_3 для температур ниже комнатной. Внести большее понимание в механизм электронного переноса подобных стеклообразных систем позволило бы сопоставление экспериментальных данных, полученных в различных токовых режимах. В настоящей работе методами импедансной спектроскопии, импульсным методом и на постоянном токе исследована и обсуждена зависимость проводимости стекол на основе системы $WO_3-P_2O_5$ с Pt и Ga–Ag электродами.

Экспериментальная часть

Стекла $xWO_3-(100-x)P_2O_5$ при $x = 70, 75, 80, 82$ мол% были приготовлены методом закаливания расплава на воздухе [19], в качестве исходных реагентов использовались $(NH_4)_2HPO_4$ (99%) и WO_3 (99.9%). Исходные порошки смешивали в соответствующих пропорциях, затем шихту отжигали при $500^\circ C$ в течение 2 ч для удаления летучих компонентов и плавил при $1250^\circ C$ в течение 3 ч на воздухе в Pt тигле, после этого расплав выливали на стальные пластины. В результате получали плоскопараллельные пластины, которые отжигали в течение 1 ч при температуре на 40° ниже температуры стеклования T_g , определенной с помощью дифференциального термического анализа. Исследования термических свойств данных стекол были опубликованы ранее в

работе [19]. Все образцы были черного цвета, без видимых признаков кристаллизации.

Аморфное состояние образцов подтверждено с помощью рентгенофазового анализа (РФА), проводимого на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V, $CuK\alpha$ -излучение в интервале углов рассеяния 2θ $15-70^\circ$ [19]. Рентгенограммы всех синтезируемых образцов имели вид гало, характерный для стеклообразных материалов.

Содержание примесной воды в стеклах оценивали с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии с помощью ИК-Фурье-спектрометра Tensor 27 Bruker с разрешением 0.9 см^{-1} при $25^\circ C$ в диапазоне $370-4000\text{ см}^{-1}$. Для проведения ИК-анализа образец смешивали с KBr в массовом соотношении 1:250. На спектрах полосы поглощения в области $3500, 2900$ и 1640 см^{-1} не наблюдались.

Транспортные свойства образцов изучены при постоянном и переменном токе. В качестве электродов на торцевую поверхность образцов наносили Ga–Ag пасту, а также напыляли Pt с помощью прибора электровакуумного напыления. Данные электропроводности образцов с разными электродами были сопоставлены между собой. Измерения методом электрохимического импеданса проводили в двухэлектродной ячейке с серебряными токоотводами в диапазоне частот $10^{-6}-1$ МГц на потенциостате-гальваностате-импедансметре P-5X (Элинс) в температурном интервале $25-320^\circ C$ на воздухе. Электропроводность образцов на постоянном токе определяли в равновесных условиях. Также проведены измерения проводимости методом разрыва тока в импульсном произвольном режиме. Режим съемки образцов импульсным методом в гальваностатическом режиме состоял из трех циклов: 1) бестокового интервала в течение 200 мкс, 2) при пропуске тока 20 мкА длительностью 2000 мкс, 3) бестокового участка в течение 100 мкс. По изменению потенциала было вычислено сопротивление образцов и определена проводимость.

Обсуждение результатов

Спектры импеданса стекол с различными металлическими электродами приведены на рис. 1–3. Годограф импеданса образцов с Ga–Ag электродами состоит из единственной полуокружности, выходящей из начала координат (рис. 1). Наличие низкочастотной компоненты на спектре импеданса не наблюдалось. По точке пересечения полуокружности с действительной частью импеданса было найдено сопротивление образца R . Обработка годографов

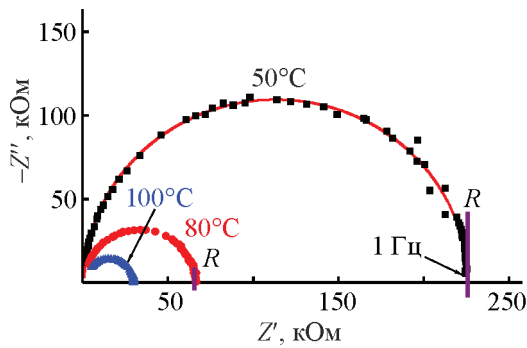


Рис. 1. Типичные годографы импеданса ячейки Ga–Ag|стекло 80WO₃–20P₂O₅|Ga–Ag при различных температурах (50, 80 и 100°C) и их обработка (красная линия).

импеданса осуществлялась согласно эквивалентной схеме, состоящей из параллельно соединенных элементов сопротивления и емкости. В работе [9] также говорится о том, что спектр импеданса стекол на основе оксидов переходных металлов, как правило, состоит из одной полуокружности и свидетельствует о простом типе проводимости.

Однако годографы образцов с Pt электродами образованы двумя полуокружностями (рис. 2, 3). В работе [17] были исследованы стекла системы Li₂O–WO₃–P₂O₅ и получен аналогичный вид спектра импеданса для бесщелочного стекла состава 55WO₃–45P₂O₅ с блокирующими Pt электродами. Базан с соавт. [17] приписывают наличие двух арков полуокружностей на спектре импеданса объемным и поверхностным эффектам в вольфрамфосфатных

стеклах. Однако не приводятся рассуждения о механизмах проводимости и не ясно, что авторы подразумевают под поверхностными эффектами и с чем они связаны. Первоначально можно предположить, что наличие низкочастотного арка (рис. 2) связано со значительно улучшенным контактом напыленной Pt на образцы по сравнению с Ga–Ag пастой, нанесенной методом намазывания. Также две полуокружности на спектре могут свидетельствовать о том, что в общую величину проводимости вносят вклад несколько составляющих электропроводности (электронная, ионная). Известно, что на транспортные свойства оксидных стекол может оказывать существенное влияние примесная вода, поскольку при ее диссоциации образуются ионы, участвующие в процессах электропереноса. Содержание примесной воды оценивалось качественно с помощью ИК-спектроскопии. На спектрах образцов полосы колебаний молекулярной, химически- и гидроксосвязанной воды отсутствуют.

Установлено, что материал электрода определяет вид спектра импеданса вольфрамфосфатных стекол. Поскольку существуют принципиальные различия в годографах импеданса, были проведены электрохимические исследования симметричных ячеек с разными электродами.

Были получены вольт-амперные характеристики (ВАХ) ячеек с Ga–Ag и Pt электродами (рис. 4, а, б). Все ВАХ образцов с электродами на основе Ag, снятые в четырех циклах, прямолинейны и симметричны, что говорит о хорошем контакте между образцом и электродами. Такой вид ВАХ соответствует

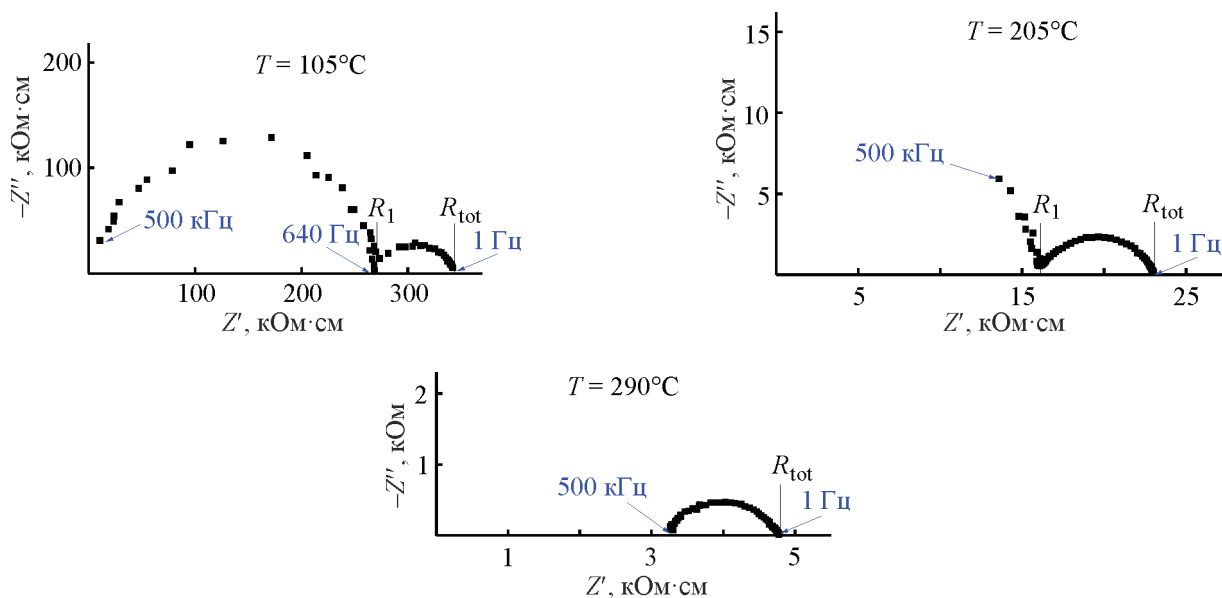


Рис. 2. Спектры импеданса стекла состава 70WO₃–30P₂O₅ с Pt электродами при различных температурах, приведенные в удельных величинах.

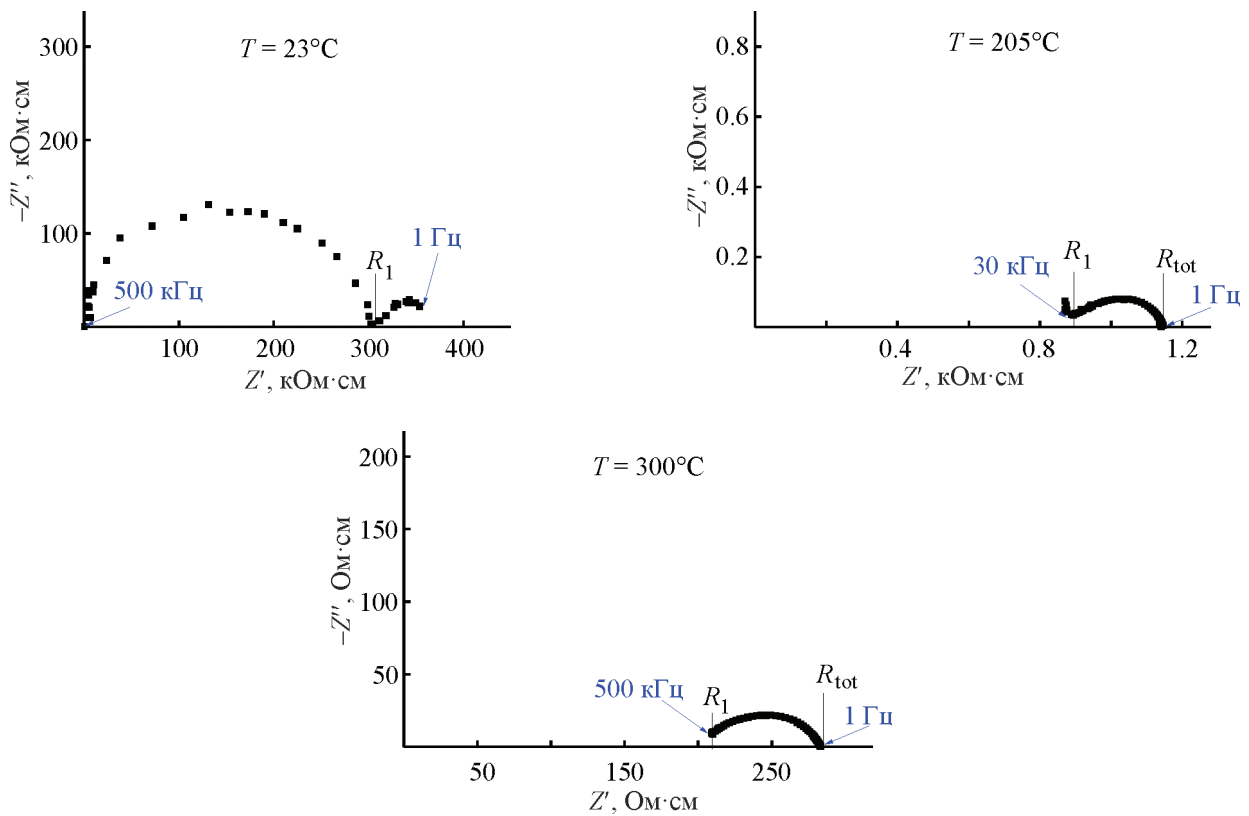


Рис. 3. Спектры импеданса ячейки Pt|стекло $82WO_3-18P_2O_5$ |Pt при различных температурах.

резистору и подтверждает, что мы имеем дело с омическими контактами [20]. Между циклами на образец подавался постоянный ток, после чего регистрировали изменение сопротивления образца между циклами двумя независимыми методами — ВАХ и электрохимическим импедансом. На рис. 4, а и рис. 5 видно, что с увеличением числа циклов сопротивле-

ние образца постепенно увеличивается. Это может быть связано с образованием низкопроводящей фазы на поверхности исследуемого стекла, возникающей вследствие внедрения ионов Ag^+ в приповерхностный слой образца. Для этого были сняты дифрактограммы порошкового образца после измерений (рис. 6). Наличие пиков кристаллических включений на рент-

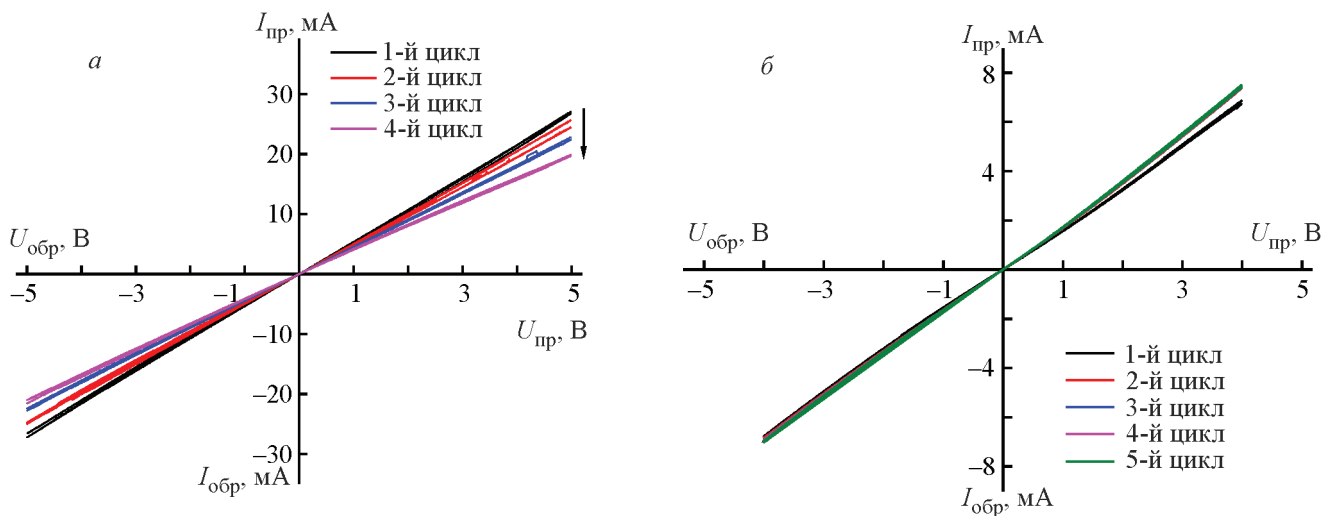


Рис. 4. Сравнение ВАХ ячеек стекла $82WO_3-18P_2O_5$ с Ga-Ag электродами при $325^\circ C$ (а) и Pt электродами при $280^\circ C$ (б).

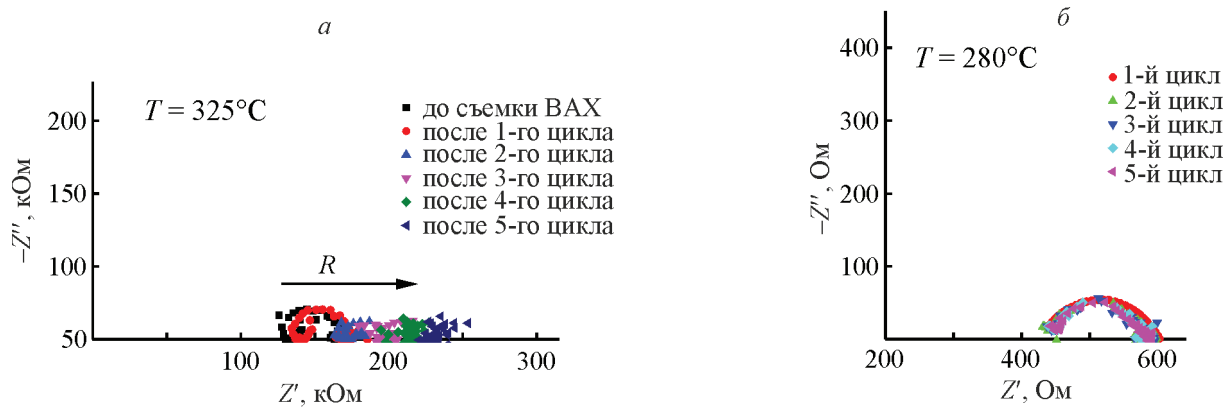


Рис. 5. Качественное сопоставление спектров импеданса стекла $82\text{WO}_3\text{-}18\text{P}_2\text{O}_5$ с электродами Ga–Ag (а) и Pt (б) после ВАХ и измерений на постоянном токе.

Образцы имели разную геометрию.

генограммах после циклируемости ячеек не наблюдается. Возможно, на поверхности образца могла образоваться аморфная фаза, обогащенная ионами серебра, проводимость которой ниже по сравнению с объемом самого вольфрамфосфатного стекла.

ВАХ ячеек Pt|стекло $82\text{WO}_3\text{-}18\text{P}_2\text{O}_5$ |Pt, снятые со второго по пятый циклы, не показывают видимых изменений между собой (рис. 4, б), так же как и спектры импеданса (рис. 5, б). Существуют изменения после пропускания тока на первом цикле, что связано с проработкой границы электрода с материалом. Наглядно это показано на рис. 7. Отметим, что процесс достижения равновесного состояния требовал длительного времени. Тем не менее ВАХ с Pt электродами нелинейны в области малого напряжения (рис. 4, б), из-за чего контакт является «плохим». В работе [20] были проведены исследования

«хороших» и «плохих» контактов с целью изучения объемных свойств полупроводниковых стекол семейства $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ и установлено, что Au электроды наиболее приемлемы по сравнению с Cr, Pt, Al. Некоторые авторы не уделяют должного внимания выбору электродов для полупроводниковых стекол [17], что является причиной разрозненности транспортных характеристик стекол.

Можно предположить, что существуют некие барьерные явления у данных стекол, зависящие от материала электрода. В работе [18] сообщается, что на границе аморфной пленки WO_3 с Au электродом возникают поляризационные эффекты, которые могут быть описаны в терминах поляризации Дебая. В работе [6] особо отмечено, что для кристаллических полупроводников достаточно сложно подобрать металлические электроды для достижения идеального

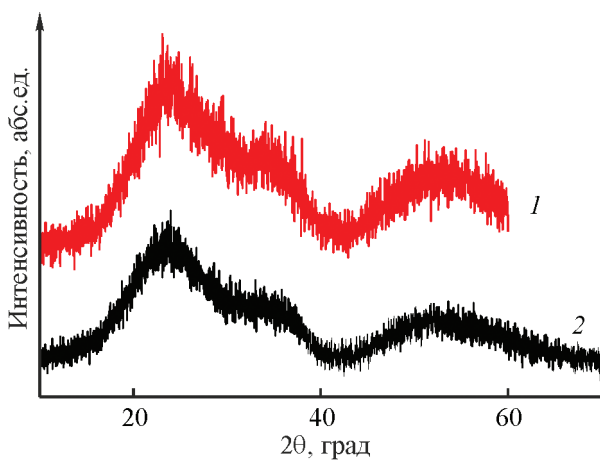


Рис. 6. Результаты РФА стекла $82\text{WO}_3\text{-}18\text{P}_2\text{O}_5$ с серебряными электродами до (1) и после (2) электрохимических измерений.

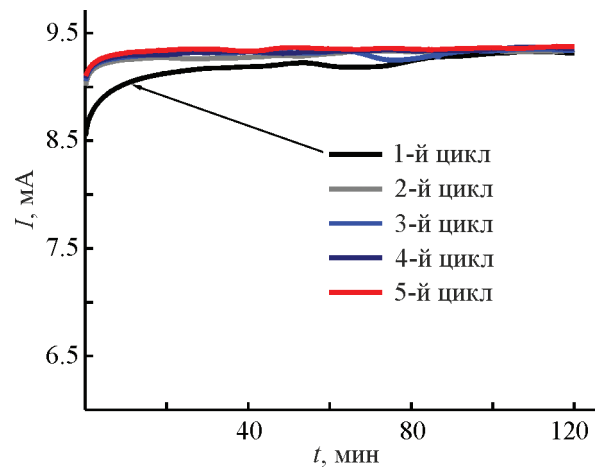


Рис. 7. Зависимость силы тока от времени релаксации стекла $82\text{WO}_3\text{-}18\text{P}_2\text{O}_5$ при потенциостатическом режиме (5 В).

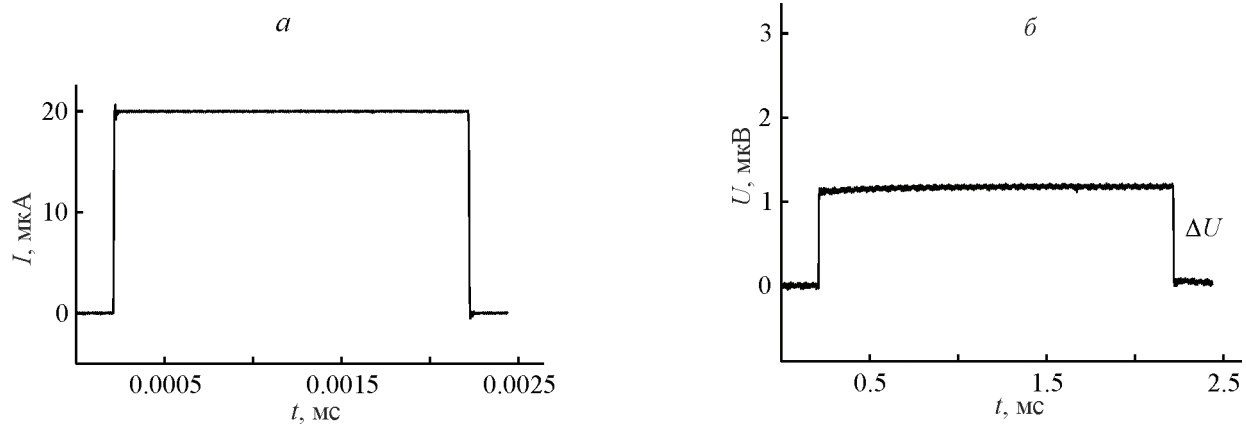


Рис. 8. Зависимость силы тока и потенциала стекла состава $82WO_3-18P_2O_5$ от времени при $75^\circ C$.

a — подаваемый ток, *б* — измеряемый потенциал.

контакта, при котором диффузия электронов будет происходить из материала с меньшей работой выхода в материал с большей работой выхода [21]. Тем не менее пространственный заряд образуется при контакте металла с проводником любого типа проводимости независимо от соотношения работ выхода [21].

Особо выделяют, что при выборе электродного материала необходимо подобрать омический контакт, когда ток и разность потенциалов на контакте от внешнего источника подчиняются закону Ома. Такая зависимость наблюдается в случае использования сплава на основе Ag: ВАХ симметрична и прямолинейна (рис. 4, *a*). Контакт Pt | полупроводник обладает неявно выраженными выпрямляющими свойствами, поскольку его ВАХ несимметрична и непрямолинейна (рис. 4, *б*).

В работе исследовали транспортные свойства вольфрамфосфатных стекол на постоянном токе и импульсным методом только с Pt электродами (рис. 8), поскольку серебряные электроды не пригодны для таких экспериментов из-за образования дополнительной фазы в приповерхностном слое стекла, как было показано ранее. На рис. 8 видно, что после отключения тока напряжение резко падает. Общеизвестно, что подвижность электронных носителей заряда преобладает над ионной подвижностью, поэтому данный метод пригоден для определения электронной составляющей проводимости. Внешний вид полученной зависимости (рис. 8) подтверждает преимущественно электронную природу проводимости исследуемых стекол. В работе [7] было установлено, что вольфрамфосфатные стекла являются полупроводником *n*-типа.

Измерения проводимости стекла, содержащего 75 мол% WO_3 , на постоянном токе сопоставлены с результатами импедансной спектроскопии и импуль-

сного метода (рис. 9). Проводимость на постоянном токе хорошо коррелирует с проводимостью, измеренной на переменном токе. В работе [18] показано, что при температуре выше комнатной проводимость аморфных пленок на основе WO_3 становится частотно-независимой, как и в нашем случае. Значения электропроводности, измеренной импульсным методом, немного завышены по сравнению с результатами, полученными другими методами (рис. 9). Это связано с тем, что система не достигла состояния равновесия вследствие малой длительности эксперимента.

На рис. 10 приведены температурные зависимости электропроводности на переменном токе всех исследуемых стекол от обратной температуры. Видно, что с увеличением концентрации WO_3 электропрово-

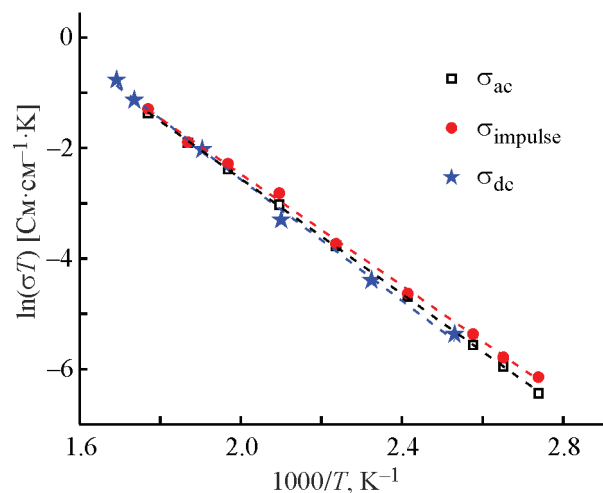


Рис. 9. Зависимость проводимости стекла $75WO_3-25P_2O_5$ на переменном (σ_{ac}), постоянном токе (σ_{dc}) и в импульсном режиме ($\sigma_{impulse}$) в координатах Аррениуса.

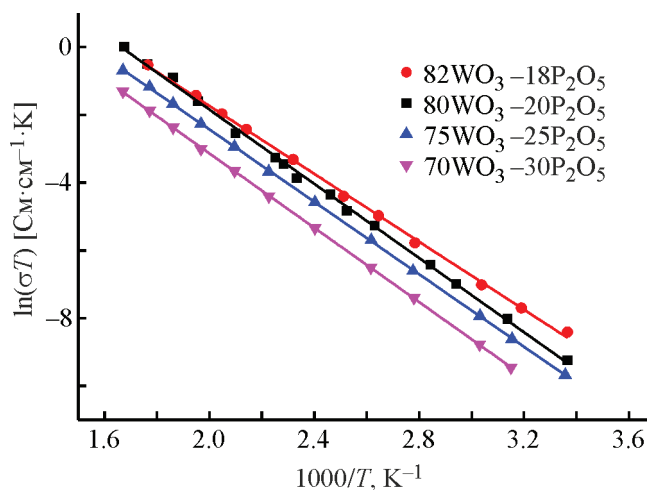


Рис. 10. Температурные зависимости проводимости вольфрамфосфатных стекол.

проводимость стекол увеличивается. Полученные данные коррелируют с литературными данными по стеклам системы $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ близких составов с Pt электродами на постоянном токе [7, 16]. Проводимость исследуемых стекол носит термоактивационный характер. Подобную концентрационную зависимость имеют стекла семейств $\text{V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ [22], $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$ [23] с полупроводниковым типом проводимости. По углу наклона прямой была вычислена энергия активации проводимости E_a , которая существенным образом не меняется при содержании x от 70 до 80 мол% WO_3 и составляет ~ 0.46 эВ. Энергия активации проводимости стекла $82\text{WO}_3\text{-18P}_2\text{O}_5$ составляет 0.43 эВ. Наибольшая достигнутая проводимость в исследуемой системе составляет $6.7 \cdot 10^{-7}$ (при 25°C) и $5.2 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 250°C) для стекла с содержанием 82 мол% WO_3 . Увеличение концентрации оксида вольфрама приводит к росту единиц $\text{W}^{5+}\text{-O-W}^{6+}$, вследствие чего электронная проводимость стекол возрастает.

Выводы

Получены вольфрамфосфатные стекла методом закаливания расплава и изучены их транспортные свойства комбинацией электрохимических методов: импедансной спектроскопией, на постоянном токе и импульсным методом. Отмечено, что важной особенностью для изучения электрических свойств стекол системы $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ является выбор электродного материала. Показано, что сплав на основе Ag пригоден для импедансных исследований вольфрамфосфатных стекол, но не для измерений на постоянном токе в отличие от Pt электродов. Показано, что воль-

фрамфосфатные стекла обладают полупроводниковой проводимостью преимущественно электронного типа. Установлено, что с ростом концентрации оксида вольфрама электропроводность стекол увеличивается, достигая максимума $6.7 \cdot 10^{-7}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C . Исследуемые стекла на основе WO_3 являются одними из самых высокопроводящих стекол в семействе оксидных полупроводниковых стекол.

Благодарности

Автор выражает благодарность Б. Д. Антонову за помощь в проведении рентгенофазового анализа, С. Н. Шкерину за помощь в обсуждении результатов и А. А. Панкратову за напыление Pt электродов. Аттестация материалов проведена с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках бюджетного плана Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Першина Светлана Викторовна, к. х. н., научный сотрудник, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0345-4978>

Список литературы

- [1] Levy M., Souquet J. L. // Mater. Chem. Phys. 1989. V. 23. P. 171–188.
- [2] Rajashekara G., Sangamesh J., Arunkumar B., Nagaraja N., Prashant Kumar M. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 481. P. 289–294.
- [3] Hayashi A., Konishi T., Tadanaga K., Minami T., Tsumisago M. // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 345–346. P. 478–483.
- [4] Toloman D., Ciceo-Lucacel R., Magdas D. A., Regos A., Biris A. R., Leostean C., Ardelean I. // J. Alloys Compd. 2013. V. 556. P. 67–70.
- [5] Courant S., Duclot M., Pagnier T., Ribes M. // Solid State Ionics. 1985. V. 15. P. 147–153.
- [6] Owen A. E. // Contemp. Phys. 1970. V. 11. N 3. P. 257–286.

- [7] *Mansingh A., Dhawan A., Tandon R. P., Vaid J. K.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1978. V. 27. P. 309–318.
- [8] *Zarzycki J.* *Glasses and the Vitreous State.* Cambridge University Press, 1991. 505 p.
- [9] *Murawski L., Barczyński R. J.* // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. P. 2145–2151.
- [10] *Owen A. E.* // *Contemp. Phys.* 1970. V. 11. N 3. P. 227–255.
- [11] *Sayer M., Mansingh A.* // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 6. P. 4629–4643.
- [12] *Shimakaw K.* // *Philos. Mag. B.* 1989. V. 60. N 3. P. 377–389.
- [13] *Murawski L., Chung C. H., Mackenzie J. D.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1979. V. 32. P. 91–104.
- [14] *Murawski L., Gzowski O.* // *Phys. Stat. Sol. (A).* 1973. V. 19. P. K125–K128.
- [15] *Pal M., Hirota K., Tsujigami Y., Sakata H.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V. 34. P. 459–464.
- [16] *Caley R. H., Murthy M. K.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1970. V. 53. P. 254–257.
- [17] *Bazan J. C., Duffy J. A., Ingram M. D., Mallace M. R.* // *Solid State Ionics.* 1996. V. 86–88. P. 497–501.
- [18] *Mansingh A., Sayer M., Webb J. B.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1978. V. 28. P. 123–137.
- [19] *Першина С. В., Антонов Б. Д.* // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 1. С. 147–151 [*Pershina S. V., Antonov B. D.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 1. P. 167–170].
- [20] *Sayer M., Mansingh A., Reyes J. M., Rosenblatt G.* // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. P. 2857–2864.
- [21] *Поклонский Н. А., Горбачук Н. И., Ланчук Н. М.* *Физика и электроника контакта металл/полупроводник.* Минск: БГУ, 2003. 52 с.
- [22] *El Mkami H., Deroide B., Backov R., Zanchetta J. V.* // *J. Phys. Chem. Solid.* 2000. V. 61. P. 819–826.
- [23] *Ahmed M. M., Hogarth C. A.* // *J. Mater. Sci.* 1984. V. 19. P. 4040–4044.
-