

В.М. Кришеник¹, І.М. Войнарович¹, А.І. Погодін², М.Й. Філеп^{1,3}, В.В.Галян⁴,
М.М. Поп², В.В. Рубіш¹, Т.Я. Бабука², О.В.Гомоннай¹

Електрофізичні та оптичні властивості відпалених сплавів (As₂S₃)_{1-x}Ag_x

¹Інститут електронної фізики НАНУ, м. Ужгород, Україна, kryshenik@gmail.com;

²Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна;

³Закарпатський угорський університет ім. Ференца Ракоці II, Берегово, Україна;

⁴Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна

У статті представлені результати вивчення фізичних властивостей синтезованих методом гартування розплаву і також термічно відпалених сплавів (As₂S₃)_{1-x}Ag_x (0.04 ≤ x ≤ 0.40) залежно від рівня впровадження срібла. Виміряні в діапазоні від 293 до 413 К температурні залежності питомої електропровідності досліджуваних сплавів, зняті у режимах постійного та змінного струму, показали, що домінуючим є механізм термічно активованого перестрибування носіїв за посередництва делокалізованих станів у хвостах поблизу країв забороненої зони і локалізованих станів поблизу рівня Фермі. Енергія термічної активації іонного типу провідності сплавів, яку оцінювали на основі закону Арреніуса, зростала зі збільшенням вмісту срібла. Для об'ємних взірців (As₂S₃)_{1-x}Ag_x з x = 0.30 і 0.40 дослідження електропровідності на змінному струмі виявили присутність двох складових у механізмі переносу зарядів, зумовлених особливостями їх неоднорідної структури. Досліджено, як збільшення вмісту Ag у сплавах (As₂S₃)_{1-x}Ag_x впливає на край оптичного поглинання, ширину забороненої зони і дисперсію показника заломлення у видимому і ближньому інфрачервоному діапазонах. У термічно відпалених сплавах з високим вмістом Ag оптична ширина забороненої зони зменшується, а показник заломлення зростає.

Ключові слова: аморфні халькогеніди, електропровідність на постійному і змінному струмі, край оптичного поглинання, показник заломлення.

Подано до редакції 23.11.2025; прийнято до друку 03.05.2026, опубліковано 29.06.2026.

Вступ

Інтенсивні дослідження напівпровідникових халькогенідних стеклок і сплавів в останні десятиліття створили значний масив інформації про їх унікальні структурні, електронні та оптичні властивості [1, 2]. Ці матеріали є перспективними як середовища для сучасної фотоніки та оптоелектроніки, придатні для створення засобів запису і перетворення інформації, інфрачервоної та нелінійної оптики, електронних мемрісторів, термоелектричних генераторів, електрохімічних сенсорів і дисплеїв [3–9]. Напівпровідникові халькогенідні сплави системи As–S з введеними до їх структури металами приваблюють дослідників завдяки домінуючому іонному типу

провідності, ефективній стимульованій дифузії атомів легуючих елементів, залежного від полярності електричного перемикавання з ефектом пам'яті. Це створює перспективу для практичних застосувань в області твердотільної іоніки [10, 11].

Відомо, що халькогенідні скла As₂S₃ загалом мають надто малі значення електропровідності, а це накладає обмеження на їх електротехнічні застосування. Легування таких стеклок перехідними металами, як то Ag чи Cu, суттєво покращує їх властивості, пов'язані з електротранспортом [11]. Для них провідність іонного типу здатна суттєво збільшитися з ростом вмісту металів від 10⁻¹⁴ См см⁻¹ до 10⁻⁵ См см⁻¹ [12]. Раніше вивчали халькогенідні сплави з доволі широким композиційним діапазоном

їх збагачення сріблом, від кількох одиниць $млн^{-1}$ і аж до 30–35 ат. % Ag [11, 13]. У цих розробках успішно поєднували два експериментальні методи: електричні дослідження з розділенням залишкової електронної провідності базової матриці та значно більш вираженої іонної складової, і вивчення оптичних властивостей халькогенідних сплавів у видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні [11, 14]. На відміну від селенідних склоподібних систем з впровадженням сріблом, для сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ вплив залишкової електронної провідності зазвичай аж надто малий. Як правило, при незначному рівні легування Ag (не більше кілька одиниць $млн^{-1}$), скла $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ наділені властивостями електричного ізолятора. Втім, з доданням перколяційного порогу в рівні легування сріблом (~ 8 ат. %) спостерігали різкі зміни в іонному транспорті, а саме скачкоподібний перехід від залишкового електронного до домінуючого іонного типу провідності [12]. Значне (на кілька порядків) зростання параметру електропровідності σ із супровідною зміною параметру енергії активації дифузії катіонів є прямим відображенням такого перколяційного переходу [11, 15]. Оптичні дослідження відображали наслідки виразних змін у структурі легованих стекол, зокрема і через можливу присутність у них субмікронного типу неоднорідностей (явище фазової сепарації в синтезованому склі) [16–21].

У цій роботі ми досліджували, яким чином рівень впровадження Ag у сплави $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ та подальша термічна обробка зрізків впливають на їх електричні та оптичні властивості.

I. Експериментальна частина

Об'ємні склоподібні сплави $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($0.04 \leq x \leq 0.40$) були виготовлені методом однотемпературного синтезу шляхом завантаження у вакуумовані до рівня 10^{-2} Па кварцові ампули належної кількості попередньо синтезованого скла As_2S_3 та колоїдних частинок Ag і наступної витримки при температурі 870 К. При цій максимальній температурі розплав стало перемішувати і витримувати впродовж 4 год., після чого різко охолоджували на повітрі.

Бінарне скло As_2S_3 попередньо синтезували з елементарних компонентів (99.999% чистоти) в їх стехіометричному компонуванні у вакуумованій до рівня 10^{-2} Па кварцовій ампулі, яку неперервно обертали навколо власної осі. Ампулу нагрівали до максимальної температури 920 К і гартували зануренням в охолоджену воду.

Процедуру термічного відпалу сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ здійснювали у вакуумованій ампулі з кварцового скла при температурі 523 К впродовж 1 та 4 годин.

Рентгенівські дослідження сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ провадили з використанням дифрактометра виробництва фірми ProtoManufacturing Ltd, спорядженого гібридним фотонним детектором DECTRIS MYTHEN2R 1D. Вимірювання провадили в геометрії Бреґга-Брентано з використанням джерела

рентгенівського випромінювання $Cu K_{\alpha}$.

Для електричних вимірювань сплави були сформовані у вигляді плоскопаралельних пластин з полірованими поверхнями з приблизними розмірами $5 \times 4 \times 0.9$ мм. Для забезпечення електричного контакту до об'ємних зрізків приєднували два золоті електроди, а вимірювання провадили з допомогою спеціально розробленого тримача в температурному діапазоні 293–440 К. Для вимірювання на постійному струмі електропровідності I_{DC} електрометр В7-30 під'єднали до стандартного електричного кола.

Питома електропровідність на постійному струмі σ_{DC} визначалася як

$$\sigma_{DC} = \frac{d \cdot I_{DC}}{U_{DC} \cdot S} \quad (1)$$

де I_{DC} – вимірювана сила струму, U_{DC} – прикладена напруга, d – товщина зразка з поперечним перерізом S .

Дослідження електричних параметрів на змінному струмі для сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ були виконані за допомогою методу електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) [22] в діапазонах частот $1 \times 10^1 - 3 \times 10^5$ Гц та температур 293–383 К за допомогою високочастотного LCR-вимірювача типу AT 2818. Амплітуда змінного струму становила 500 мВ. У такому випадку досліджувані зрізки можна вважати електричним еквівалентом ємності C_p з паралельно приєднаним електричним опором R_p .

Вимірювання здійснювали двоелектродним методом з золотими контактами, нанесеними методом вакуумного термічного осадження. Питома електропровідність розраховували за значенням величини опору R та згідно співвідношення: $\sigma = d/(RS)$, де S – площа електродів, а d – відстань між ними.

Дослідження спектрів оптичного пропускання сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ в інтервалі 400–1100 нм здійснювали за допомогою спектрофотометра UV-1700 фірми Maculab Instrument. Вивчення дисперсії показника заломлення стекол $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ у спектральному діапазоні 440–1000 нм провадили з використанням спектрального еліпсометра HoribaSmart SE. Отримані в експерименті спектри аналізували з використанням програмного забезпечення DeltaPsi2.

Фур'є-спектрометр IRAffinity-1S (Shimadzu) використовувався для дослідження спектрів пропускання в діапазоні 2–22 мкм ($450-5000 \text{ см}^{-1}$).

II. Результати та обговорення

На рис. 1 відтворені рентгенівські дифрактограми для щойно синтезованих, а також і для термічно відпалених склоподібних сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($x = 0.2; 0.3$ і 0.4). Рентгенівські дифракційні вимірювання показали, що синтезовані (невідпалені) зрізки мають аморфну структуру, тобто без жодних ознак присутності в ній кристалічних фаз. У випадку високого рівня вмісту срібла в сплаві ($x = 0.4$) у дифрактограмах синтезованого сплаву вдалося

виділити слабкої інтенсивності особливості, які з певною долею обережності можливо пов'язати з кристалічними включеннями. Детальне дослідження дифрактограм та здійснений раніше у роботі [19] відповідний аналіз дозволили нам припустити присутність у невідпаленому сплаві $(As_2S_3)_{0.6}Ag_{0.4}$ включень кристалічної фази As_4S_4 (у формі алакраніту).

Натомість термічний відпал у вакуумованій кварцовій ампулі композиції з $x = 0.3$ при температурі 523 К впродовж 1 і 4 годин мав наслідком формування в матриці скла іншої кристалічної фази (рис. 1), про що свідчили чітко виражені особливості на кривих рентгенівської дифракції при 28° , $32,5^\circ$ і $46,4^\circ$. Ми порівняли дифракційні картини з довідковими даними для ймовірних кристалічних фаз $AgAsS_2$ – смітиту [23] і трехманіту [24], Ag_3AsS_3 – пруститу [25], ксантоконіту [26], а також для Ag_2S – акантіту [27].

Таке порівняння дифракційних картин для термічно відпалених сплавів $(As_2S_3)_{0.7}Ag_{0.3}$ з відомими даними для вищезгаданих кристалів дозволили нам припустити, що основними кристалічними фазами, яка виникають у процесі відпалу взірців, є смітит та, з меншою імовірністю, прустит. На користь присутності в сплавах першого свідчить доволі характерне для склоподібної системи $Ag-As-S$ явище фазової сепарації [19, 28, 29]. Зокрема, в синтезованих аморфних сплавах $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$, коли вміст Ag перевищував 20 ат. %, зростала доля збагаченої сріблом некристалічної фази, наближеної до $AgAsS_2$ [16, 19].

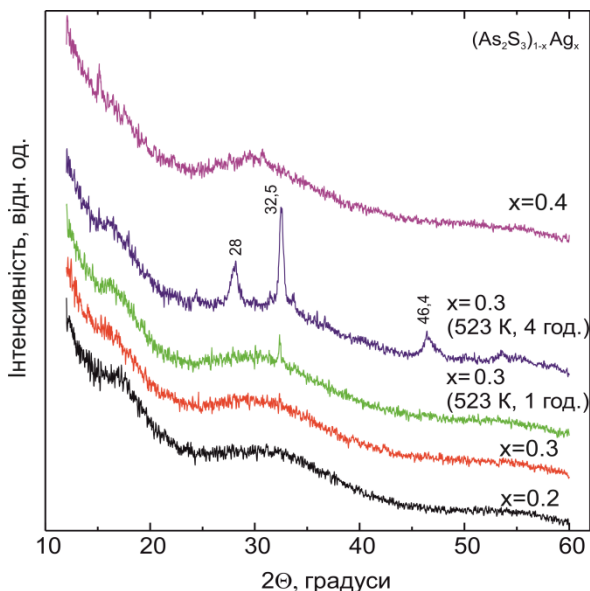


Рис. 1. Спектри рентгенівської дифракції синтезованих та термічно відпалених сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$.

Ми провели експериментальне вивчення температурних і частотних залежностей електричних властивостей сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з різним вмістом Ag задля з'ясування можливого механізму переносу електричних зарядів у цих матеріалах.

Результати вимірювань електропровідності на постійному струмі для щойно синтезованих сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з різним вмістом Ag приведені на рис. 2.

Виявлено, що в цьому разі величина питомої електропровідності σ_{DC} у сплавах з порівняно малим вмістом срібла ($0.04 \leq x \leq 0.20$) експоненціально зростає зі збільшенням температури і це збільшення описується типовою залежністю Арреніуса:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{k_B T}\right) \quad (2)$$

де σ_0 – передекспоненційний коефіцієнт, k_B – стала Больцмана, ΔE_σ – енергія активації провідності на постійному струмі, T – температура за Кельвіном.

Виявлена лінійна функціональна залежність $\ln(\sigma_{DC}) = f(1/T)$ для сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з $0.04 \leq x \leq 0.2$ загалом характерна для напівпровідникових халькогенідних стеклок, для яких електропровідність є термічно активованою за участі делокалізованих енергетичних станів у забороненій зоні біля її країв (на хвостах щільності станів). Поява останніх переважно спричинена структурним розупорядкуванням, різного типу дефектами структури та присутністю домішкових включень [30]. Різке зростання іонного типу електропровідності для стеклок $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ при $x > 0.20$ безпосередньо пов'язане зі збільшенням густини енергетичних станів у щільно обмеженої рухливості носіїв заряду [31] з доданням вже згаданого перколяційного переходу при певному рівні легування сріблом. Зрозуміло, що введення додаткової кількості атомів Ag спричинить ріст концентрації носіїв заряду в силу виникнення нових енергетичних станів, це вплине і на положення рівня Фермі [32].

Для об'ємних взірців з $x \geq 0.3$ питома електропровідність σ_{DC} при кімнатній температурі сягає рівня $\sim 10^{-7}$ См см⁻¹, натомість при значному збільшенні температури можливий відхід від Арреніусівського типу залежності (див. рис. 2).

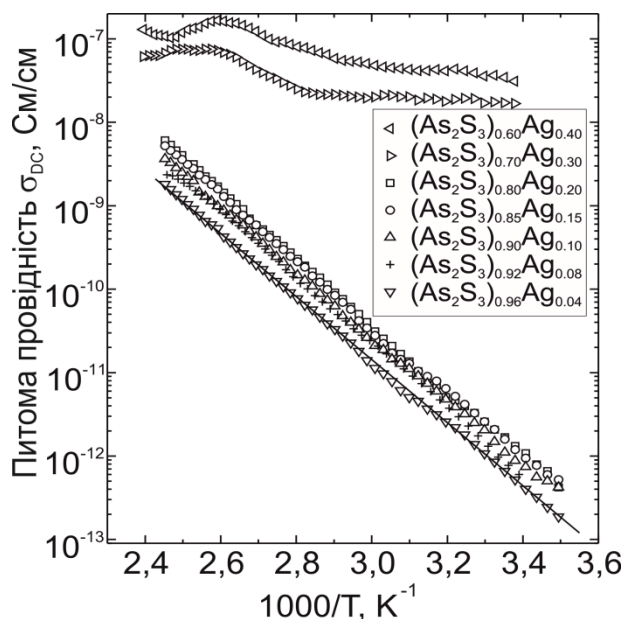


Рис. 2. Температурна залежність питомої електропровідності σ_{DC} , знятої на постійному струмі в невідпалених взірцях системи $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$.

Графіки залежності питомої електропровідності σ_{DC} від оберненої температури для термічно відпалених сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з $x=0.08$ і 0.15 відтворені на рис. 3 і 4, відповідно. З цих залежностей, знятих для сплаву $(As_2S_3)_{0.70}Ag_{0.30}$, видно, що одногодинний відпал аморфних взірців при 523 К мав наслідком лишень незначне зростання параметру σ_{DC} . Схожий результат мали після термічного відпалу впродовж 4 годин. На основі проведених вимірювань як для синтезованих (невідпалених), так і відпалених взірців $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($0.04 \leq x \leq 0.20$), розрахували енергію активації електропровідності ΔE_σ і оцінили величину питомої провідності при кімнатній температурі (рис. 5 і 6). Встановлено, що параметр ΔE_σ незначним чином змінювався зі збільшенням вмісту Ag, знаходячись у межах від 0.75 еВ до 0.79 еВ.

Отримані залежності та розраховані величини параметру ΔE_σ дають нам замало інформації про те, який з відомих механізмів переносу електричних зарядів домінує в досліджуваних взірцях. Можемо припустити, що іонного типу електропровідність сплавів, для яких $x \leq 0.20$, переважно визначена стрибковою провідністю носіїв заряду в межах існуючих хвостів щільності станів, як то передбачає модель Мотта [33]. Згідно з нею, у цьому випадку величини енергії активації провідності ΔE_σ складають різницю між енергетичним положенням енергії Фермі і положенням краю забороненої зони (щільно обмеженої рухливості). Зазвичай це приблизно дорівнює половині оптичної ширини забороненої зони у досліджуваних сплавах [34].

Процедура термічного відпалу сплавів при

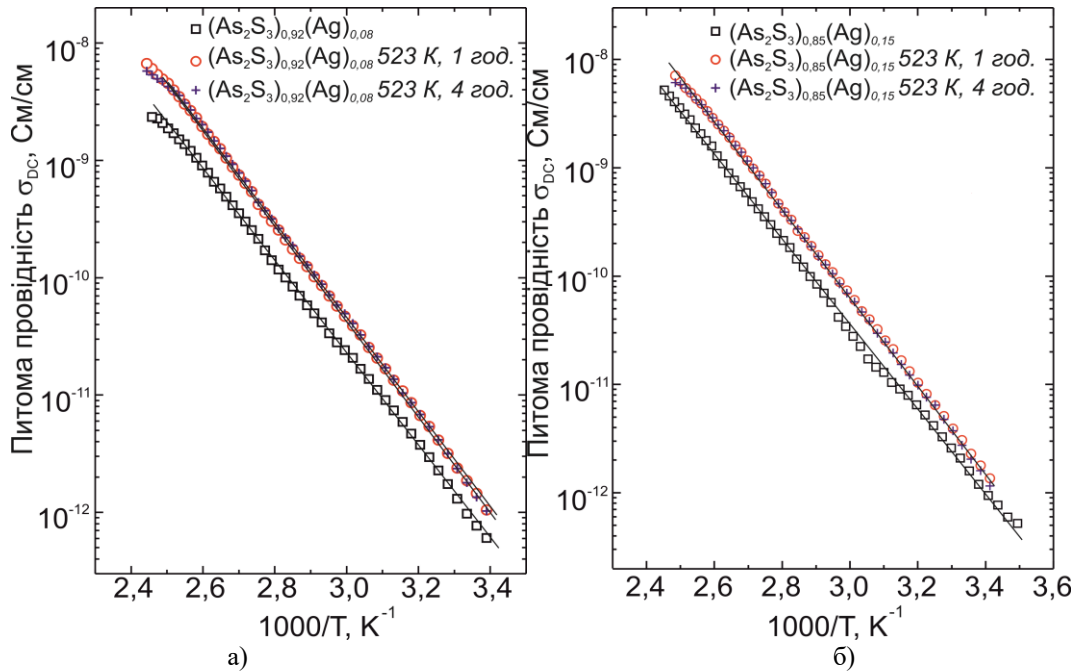


Рис. 3. Температурна залежність визначеної в режимі постійного струму питомої електропровідності σ_{DC} для синтезованих і термічно відпалених сполук $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$: а – $(As_2S_3)_{0.92}Ag_{0.08}$; б – $(As_2S_3)_{0.85}Ag_{0.15}$.

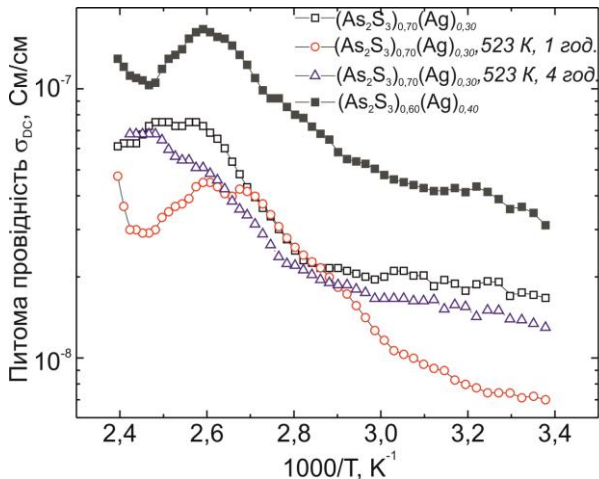


Рис. 4. Температурна залежність питомої електропровідності σ_{DC} , визначеної у режимі постійного струму для синтезованих і термічно відпалених при температурі 523 К впродовж 1 та 4 годин сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($x = 0.3$ та 0.4).

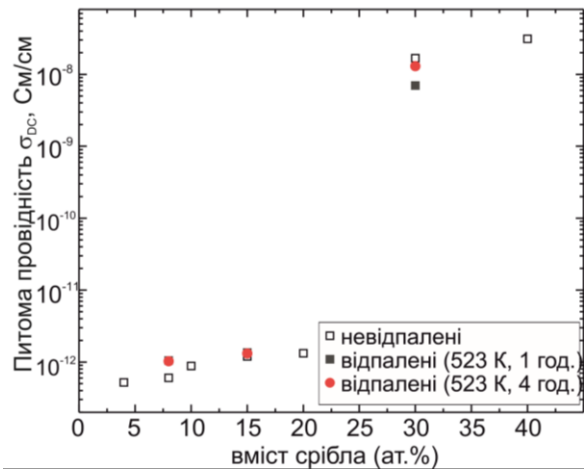


Рис. 5. Залежність визначеної при кімнатній температурі у режимі постійного струму питомої електропровідності σ_{DC} від вмісту Ag у сплавах $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$.

температурі 523 К впродовж 1 години мала наслідком зростання енергії активації ΔE_{σ} на 0.2 еВ (рис. 6). Триваліший акт термічного відпалу (впродовж 4 годин) практично не приводив до суттєвого зростання величини енергії активації (можливі зміни в межах похибки вимірів). Спостережена нами тенденція до збільшення параметру ΔE_{σ} внаслідок акту термічної обробки взірців з відносно великим вмістом Ag дещо різниться від результатів, отриманих авторами [35] для об'ємних стекол $Ag_x(As_{0.33}S_{0.67})_{1-x}$, для яких енергія активації провідності ΔE_{σ} зменшувалась при більшому вмісті срібла. З досліджень спектрів раманівського розсіювання у стеклах системи Ag–As–S [16, 17, 19, 29, 36] відомо, що введення срібла в незначних кількостях має наслідком структурні зміни, пов'язані з розривом коротких S–S зв'язків і ув'язуванням структурних елементів S–Ag–S з пірамідальними одиницями AsS_3 . Виявлену розбіжність наших результатів з вище згаданими можна пояснити тим, що в роботі [35] досліджували збагачені сіркою скла $Ag_x(As_{0.33}S_{0.67})_{1-x}$, яким властиво структурно краще ув'язувати атоми Ag за допомогою коротких ланцюжків сірки. В нашому випадку, коли загальна концентрація сірки помітно менша, для срібла існує можливість зв'язку з атомами інших структурних груп [19].

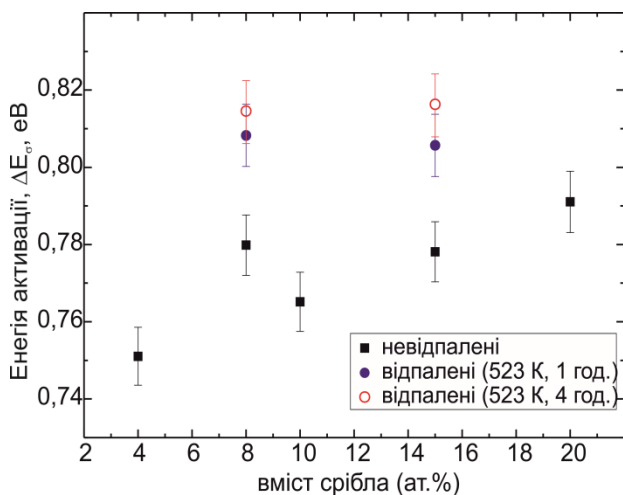


Рис. 6. Залежність енергії активації провідності ΔE_{σ} у режимі постійного струму від вмісту Ag у сплавах $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ до і після актів термічного відпалу.

Важливу інформацію може дати дослідження електричних властивостей сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з великим вмістом срібла ($x \geq 0.30$) та з використанням методу імпедансної спектроскопії в режимі змінного струму. Досліджуючи близькі за характером до Арреніусівського типу залежності $\ln(\sigma_{AC})$ від $1/T$, ми виявили все той же характер зміни електричної провідності при збільшенні вмісту срібла: з чітким перколяційним стрибком величини σ_{AC} , як тільки вміст Ag в об'ємних сплавах перевищував 20 ат. % (див. рис. 7). Різний нахил в лінійних залежностях $\ln(\sigma_{AC})$ від $1/T$ (рис. 7) вказує присутність двох складових в електропровідності на змінному струмі, які є залежними від характеру термічної активації носіїв заряду. Наслідком є те, що для різних температурних діапазонів розрахований

параметр ΔE_{σ} суттєво відмінний (табл. 1).

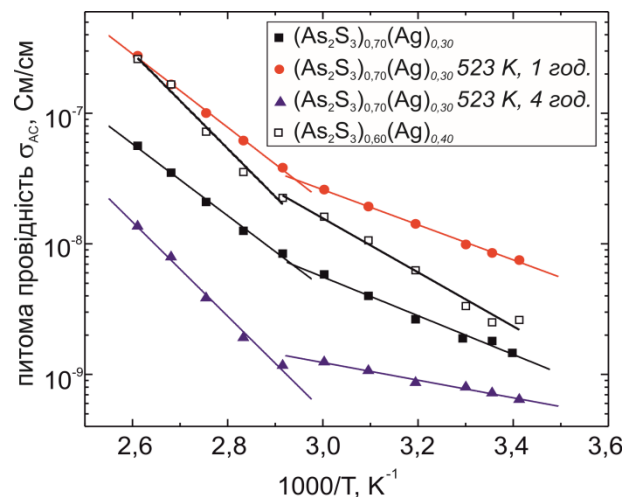


Fig. 7. Графічне представлення типу температурної залежності параметру питомої електропровідності σ_{AC} , знятої в режимі змінного струму для сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($x = 0.30$ та 0.40): синтезованих і термічно відпалених при температурі 523 К впродовж 1 та 4 годин.

Таблиця 1.

Енергії активації електропровідності на змінному струмі для сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ зі значним вмістом срібла ($x = 0.30$ і $x = 0.40$).

Склад	Енергія активації у низькотемпературній області, еВ	Енергія активації у високотемпературній області, еВ
$(As_2S_3)_{0.60}Ag_{0.40}$	0.42	0.73
$(As_2S_3)_{0.70}Ag_{0.30}$	0.29	0.54
$(As_2S_3)_{0.70}Ag_{0.30}$ відпал 1 год. (523 К)	0.27	0.56
$(As_2S_3)_{0.70}Ag_{0.30}$ відпал 4 год. (523 К)	0.13	0.71

Визначена в низькотемпературному діапазоні вимірювань енергія активації провідності зростала зі збільшенням вмісту Ag ($x = 0.30$ і $x = 0.40$), змінюючись від 0.29 еВ до 0.42 еВ. На величину цього параметру впливала тривалість актів термічної обробки сплаву. Натомість, встановлена для високотемпературного діапазону енергія активації ΔE_{σ} росла зі збільшенням вмісту срібла від 0.54 еВ до 0.73 еВ. Термічний відпал зразка з 30 ат. % Ag мав наслідком зменшення величини ΔE_{σ} у низькотемпературному діапазоні: від 0.29 еВ для невідпаленого зразка і аж до 0.27 еВ та 0.13 еВ, якщо для нього акт термовідпалу тривав 1 та 4 години, відповідно. Для діапазону вищих температур, навпаки, спостерігали збільшення цього параметру від 0.54 еВ (невідпалений зразок) до 0.56 еВ (1 година відпалу) та 0.71 еВ (4 години відпалу).

Ми врахували особливість електропровідності на змінному струмі для збагачених перехідними металами халькогенідних сплавів, коли параметр σ_{AC} при відносно низьких частотах практично не залежить

від частоти, демонструючи майже ідентичну до σ_{DC} температурну поведінку, а проте при високих частотах σ_{AC} здатен зазнавати впливу дисперсії згідно зі степеневим законом [37]. Як виявилось, у високотемпературному діапазоні вимірювань очікувано падала висота потенціального бар'єру для носіїв заряду, відповідно отримували і дещо менші величини енергії активації ΔE_G . Запропоновану Еліотом модель кореляційного перестрибування енергетичних бар'єрів [38] можливо використати для пояснення проявленої в різних температурних інтервалах поведінки σ_{AC} . Згідно з цією моделлю, провідність на змінному струмі пояснюється механізмом перескакування енергетичних бар'єрів біполярноном, з яким носії заряду долають утворений просторово близькими зарядженими дефектними центрами D^+ і D^- потенціальний бар'єр. У нашому випадку висота потенціального бар'єру в діапазоні високих температур добре корелює з міжвузловою відстанню і зумовлена кулонівською (міжіонною) взаємодією заряджених дефектних центрів.

Припускаємо, що при нижчих температурах можливо проявити себе в режимі змінного струму стрибковій провідності, що здійснюється за посередництва близько розташованих локалізованих станів поблизу рівня Фермі, як це передбачає модель Мотта (variable range hopping model) [33]. Натомість, при вищих температурах проявлятиме себе стрибкова зонна провідність за участю як локалізованих станів, так і делокалізованих станів, що прилягають до краю забороненої зони [35]. Тож, іонний транспорт носіїв може бути зумовлений як їх перескоком в делокалізовані стани з локалізованих станів, які є поблизу рівня Фермі, так і термічно обумовленим тунелюванням носіїв [39].

Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX scanning) було виявлено, що в об'ємних сплавах $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з $x > 0.20$ присутня так звана фазова сепарація за типом рідина-рідина [19, 40], що веде до появи Ag-збагачених і Ag-збіднених ділянок (на рівні мікронної шкали). Введення більшої кількості срібла витворює фрагментацію локальної структури скла з нарощенням відносного об'єму Ag-збагачених ділянок за рахунок відповідного зменшення Ag-збідненої фази [18, 35, 41, 42]. Припускаємо, що встановлені в температурних дослідженнях особливості поведінки σ_{AC} із суттєво відмінними значеннями параметру ΔE_G пов'язані з термоактивацією заряджених частинок у межах Ag-збагачених і Ag-збіднених ділянок. Ми приймаємо до уваги, що на межі розділення окремих фаз відбувається більша акумуляція носіїв заряду.

Виявлені нами особливості в температурних залежностях електропровідності для взірців з великим вмістом Ag, ймовірно, позначені впливом на рухливість носіїв заряду всіляких бар'єрів та дефектів (через фазове розшарування і термічно стимульоване формування нових фаз). Проявлена тенденція до зростання енергії активації ΔE_G зі збільшенням вмісту Ag у сплавах $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$, дозволяє припустити, що для діапазону низьких температур помірний внесок у провідність дають ділянки з низьким вмістом срібла, тоді як при збільшенні температури в переносі заряду

зростає внесок збагачених сріблом ділянок.

З дослідження ІЧ-спектрів пропускання синтезованих (невідпалених) сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ (рис. 8) виявили, що при $x \geq 0.30$ коефіцієнт оптичного пропускання суттєво падає в широкому спектральному діапазоні, а це є наслідком розсіяння оптичних хвиль на структурних неоднорідностях у склі, найперше в силу проявленої на мікронному рівні фазової сепарації за типом рідина-рідина [19, 29, 40].

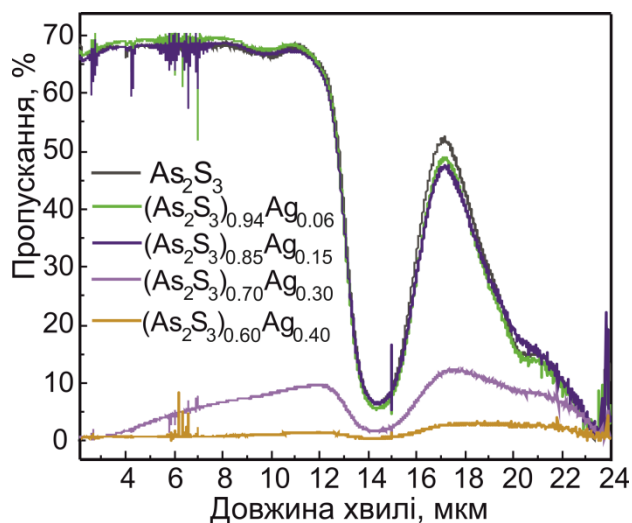


Рис. 8. Інфрачервоні спектри оптичного пропускання в синтезованих (невідпалених) сплавах $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($0 \leq x \leq 0.40$).

Для всіх невідпалених взірців з меншим вмістом срібла спостерігається глибокий мінімум пропускання поблизу 14 мкм. Ця смуга зумовлена багатофоновим поглинанням у сплавах $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ (валентні коливання зв'язків As-S) та, ймовірно, присутністю неконтрольованого кисню (коливання зв'язків As-O). Зі збільшенням вмісту срібла ($x \geq 0.30$) рівень пропускання різко падає, що могло свідчити про зростання поглинання вільними носіями заряду і також через формування кластерів за участю Ag (Ag-S separation).

Раніше нами було досліджено, як впливає ріст концентрації срібла на край оптичного поглинання в синтезованих (невідпалених) сплавах $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ для випадку суттєво меншого вмісту Ag [20]. Край поглинання так само зміщувався у довгохвильову область зі зростанням x , водночас змінювалася форма низькоенергетичної частини "хвоста" краю оптичного поглинання з виразним її відхиленням від класичної експоненційної форми. Ми пов'язували це з тим, що приріст концентрації срібла у склі спричиняє його композиційне і топологічне структурне розупорядкування, від чого суттєво зростає густина локалізованих станів всередині забороненої зони. У нашому випадку термічний відпал взірців призводив до розмиття і зменшення крутизни краю оптичного поглинання у сплавах $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з $x \geq 0.15$, як то видно з рис. 9. В оцінці оптичної ширини забороненої зони ми з певними застереженнями скористалися класичним методом Тауца. Тим не менше, оптичну ширину забороненої зони E_{opt} у сплавах $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ми визначали з допомогою співвідношення [43]:

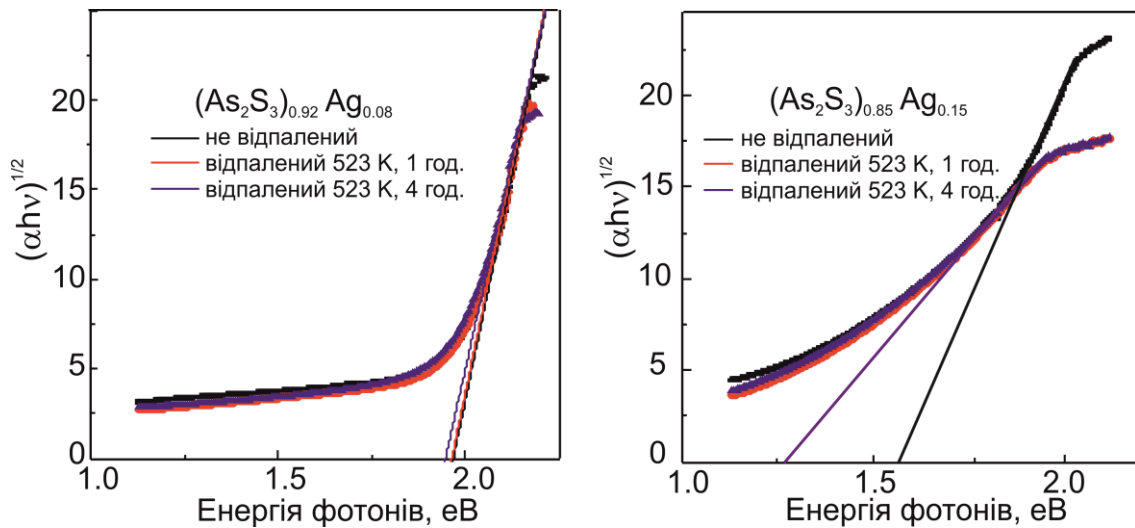


Рис. 9. Залежність $(\alpha h\nu)^{1/2}$ від енергії фотона $h\nu$ для синтезованих (невідпалених) і термічно відпалених сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($x=0.08$ та 0.15).

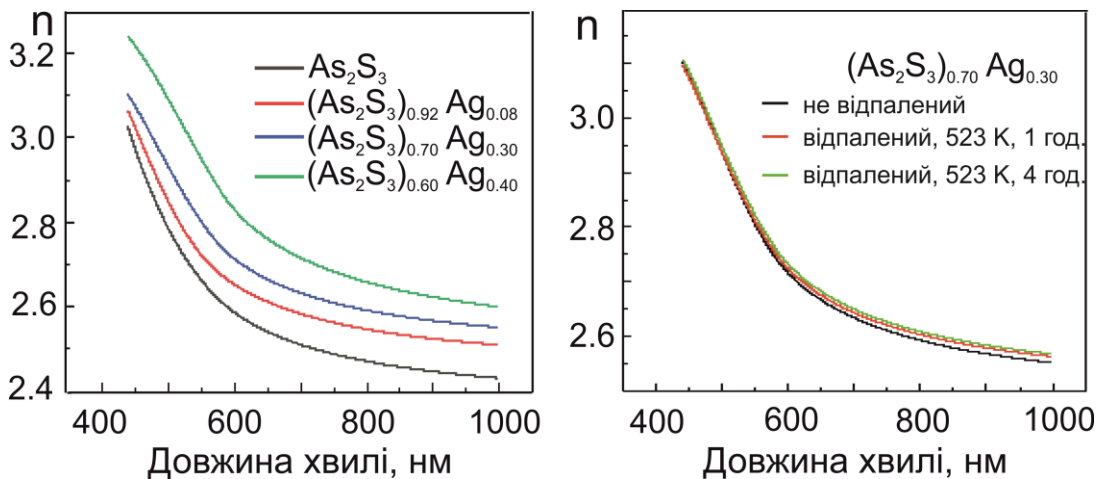


Рис. 10. Дисперсійна залежність показника заломлення $n(\lambda)$ для синтезованого сплаву $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($0.08 \leq x \leq 0.40$) та термічно відпаленого сплаву $(As_2S_3)_{0.70}Ag_{0.30}$.

$$\alpha \cdot h\nu = B \cdot (h\nu - E_{opt})^2 \quad (3)$$

де α – коефіцієнт оптичного поглинання, $h\nu$ – енергія оптичного фотона, B – пов'язаний з композицією халькогенідного сплаву параметр.

Оцінки впливу актів 1 і 4 годинного термічного відпалу на оптичну ширину забороненої зони E_{opt} (рис. 9) показують, що для сплаву $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з $x = 0.08$ змінами цього оптичного параметру можна знехтувати ($E_{opt} \sim 1.95$ eV), тоді як при $x = 0.15$ наслідком теплової обробки стало суттєве зменшення оптичної ширини E_{opt} (від ~ 1.55 eV для невідпаленого і до ~ 1.26 eV для термічно відпаленого сплаву).

Еліпсометричні дослідження синтезованих і термічно відпалених взірців $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з високим вмістом Ag дозволили нам встановити дисперсійні залежності показника заломлення $n(\lambda)$ поблизу краю оптичного поглинання. Як бачимо (рис. 10), збільшення концентрації срібла вело до зростання показника заломлення у всьому досліджуваному спектральному діапазоні. Натомість термічний відпал взірця $(As_2S_3)_{0.70}Ag_{0.30}$ не приводив до змін в залежності $n(\lambda)$. Відзначимо, що термічний відпал

незначним чином позначився і на спектральній залежності пропускання взірців $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($x \leq 0.08$) у ближньому інфрачервоному діапазоні.

Висновки

У статті проаналізовані результати досліджень електричних і оптичних властивостей об'ємних сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($0.04 \leq x \leq 0.40$), синтезованих методом однотемпературного синтезу на основі суміші подрібненого скла As_2S_3 та колоїдних частинок срібла. Було вивчено вплив термічного відпалу на вказані властивості сплавів. Аморфна структура синтезованих (as-prepared) взірців була підтверджена рентгеноструктурним аналізом. Термічний відпал сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з високим вмістом срібла ($x = 0.30$) приводив до формування в матриці аморфного сплаву Ag-вмісних фазових включень, переважно у формі кристалічного смітиту.

Вимірювання провідності у режимі постійного струму показало, що збільшення концентрації Ag як структурного елемента досліджуваних сплавів ($x > 0.20$) мало наслідком різкий скачок питомої

провідності (на чотири-п'ять порядків). Збільшення питомої провідності на постійному струмі σ_{DC} з ростом концентрації Ag у сплавах, найімовірніше, є результатом збільшення щільності локалізованих станів у забороненій зоні. Температурна залежність σ_{DC} показує, що в досліджуваних матеріалах процес перенесення заряду визначений стрибковою провідністю носіїв заряду за посередництва делокалізованих станів у межах хвостів щільності станів та локалізованих станів, які є поблизу рівня Фермі, як це і передбачає модель Мотта. Акти кількогоднинного температурного відпалу сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з $0.08 \leq x \leq 0.20$ спричиняли зростання як питомої електропровідності σ_{DC} , так і енергії активації провідності ΔE_G (від 0.75 до 0.79 eV). Для сплавів, де $x = 0.30$, термічний відпал незначним чином впливав на згадані параметри.

З результатів вивчення температурної залежності питомої провідності на змінному струмі σ_{AC} в досліджуваних сплавах виявлена присутність додаткової складової в переносі носіїв заряду для синтезованих і термічно відпалених сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ з високим вмістом срібла ($x \geq 0.30$). Наслідком цього було те, що для двох різних температурних діапазонів знайдений параметр ΔE_G суттєво різнився. Ця особливість обумовлена характером термічної активації носіїв заряду в середовищі зі значною дефектністю структури, зокрема і з добре вираженою фазовою сепарацією. Термічний відпал приводив до певного зменшення оптичної ширини забороненої зони E_{opt} в сплавах $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ для взірців з помірним вмістом срібла ($x = 0.15$).

Еліпсометричні вимірювання спектральної залежності показника заломлення $n(\lambda)$ поблизу краю

оптичного поглинання та в ближньому інфрачервоному діапазоні для сплавів $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($0.08 \leq x \leq 0.40$) показали, що збільшення вмісту срібла вело до зростання $n(\lambda)$, а термічний відпал незначним чином впливав на величину цього параметру.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки Національного фонду досліджень України («Передова наука в Україні», грант № 2023.03/0013).

Кришеник В.М. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник відділу матеріалів функціональної електроніки;

Войнарівич І.М. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник відділу матеріалів функціональної електроніки;

Погодін А.І. – кандидат хім. наук, доцент кафедри неорганічної хімії;

Філеп М.Й. – кандидат хім. наук, старший науковий співробітник, доцент кафедри біології та хімії;

Гаян В.В. – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач відділу експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій;

Поп М.М. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри прикладної фізики;

Рубіш В.В. – кандидат фіз.-мат. наук, провідний інженер відділу квантової та плазмової електроніки;

Бабука Т.Я. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник, відділу наукової грантової діяльності;

Гомоннай О.В. – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач відділу матеріалів функціональної електроніки.

- [1] K. Tanaka, K. Shimakawa, *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* (Springer, 2021); <https://doi.org/10.1007/978-3-030-69598-9>.
- [2] B.J. Eggleton, B. Luther-Davies, K. Richardson, *Chalcogenide photonics*. Nat. Photonics, 5, 141 (2011); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.309>.
- [3] V.M. Kryshenik, Yu.M. Azhniuk, V.S. Kovtunenکو, *All-optical patterning in azobenzene polymers and amorphous chalcogenides*, J. Non-Cryst. Solids, 512, 112 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.019>.
- [4] L. Li, H. Lin, S. Qiao, Y. Zou, S. Danto, K. Richardson, J.D. Musgraves, N. Lu, J. Hu, *Integrated flexible chalcogenide glass photonic devices*, Nat. Photonics, 8, 643 (2014); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.138>.
- [5] M. Wuttig, H. Bhaskaran, T. Taubner, *Phase-change materials for non-volatile photonic applications*, Nat. Photonics, 11(8), 465 (2017); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.126>.
- [6] S.G. Sarwat, T. Moraitis, C.D. Wright, H. Bhaskaran, *Chalcogenide optomemristors for multi-factor neuromorphic computation*, Nat. Commun., 13(1), 2247 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29870-9>.
- [7] T. Wagner, B. Zhang, M. Fraenkl, S. Valkova, R. Vala, T. Hrbek, *Metal-doped chalcogenides*. In: The world scientific reference of amorphous materials: Structure, Properties, Modeling and Main Applications, Structure, Properties, Modeling and Applications of Amorphous Chalcogenides, A.V. Kolobov, K. Shimakawa (Eds.) (World Scientific 2021), 1, 593 (2021); https://doi.org/10.1142/9789811215575_0018.
- [8] D.M. Kavva, A.K. Sonwane, Y.N. Sudhakar, S.D. George, Y. Raviprakash, *Unveiling the role of silver-promoted phase evolution in antimony sulfide thin films for photoelectrochemical activity*, Mater. Adv., 6, 6528 (2025); <https://doi.org/10.1039/D5MA00616C>.
- [9] S.Y. Tee, D. Ponsford, C.L. Lay, X. Wang, X. Wang, D.C. J. Neo, T. Wu, Th Warintorn, J. C. C. Yeo, G. Guan, T.-C. Lee, M.Y. Han, *Thermoelectric silver-based chalcogenides*, Adv. Sci., 9(36), 2204624 (2022); <https://doi.org/10.1002/advs.202204624>.
- [10] A. H. Elfarash, B. Gholipour, *Reconfigurable nanoionic and photoionic material and device platforms*, Adv. Phys., X 9(1), 2338285 (2024); <https://doi.org/10.1080/23746149.2024.2338285>.

- [11] A. Pradel, M. Ribes, *Ionic conductivity of chalcogenide glasses*, In: J.-L. Adam, X. Zhang (Eds.), *Chalcogenide Glasses*, (Woodhead Publishing 2014) 169 (2014); <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.169>.
- [12] V. Balan, A. Piarristeguy, M. Ramonda, A. Pradel, M. Ribes, *Phase separation and ionic conductivity: an electric force microscopy investigation of silver chalcogenide glasses*, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 8, 2112 (2006).
- [13] C. Holbrook, P. Chen, D. I. Novita, P. Boolchand, *Origin of conductivity threshold in the solid electrolyte glass system: $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$* , *IEEE Trans. Nanotechnol.* 6(5), 530 (2007); <https://doi.org/10.1109/TNANO.2007.905540>.
- [14] R. Zaiter, M. Kassem, D. Fontanari, M. Bokova, F. Cousin, T. Usuki, E. Bychkov, *Chemically-invariant percolation in silver thioarsenate glasses and two ion-transport regimes over 5 orders of magnitude in Ag content*, *J. Non-Cryst. Solids*, 84, 121513 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121513>.
- [15] S. Stehlik, J. Kolar, M. Bartos, M. Vlcek, M. Frumar, V. Zima, T. Wagner, *Conductivity in Ag-As-S (Se, Te) chalcogenide glasses*, *Solid State Ion.*, 181(37-38), 1625 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.016>.
- [16] F. Kyriazis, A. Chrissanthopoulos, V. Dracopoulos, M. Krbal, T. Wagner, M. Frumar, S. N. Yannopoulos, *Effect of silver doping on the structure and phase separation of sulfur-rich As-S glasses: Raman and SEM studies*, *J. Non-Cryst. Solids*, 355(37-42), 2010 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.070>.
- [17] M. Ohta, M. Tsutsumi, F. Izumi, S. Ueno. *Phase separation and structural change accompanying the introduction of silver to arsenic trisulphide glass*, *J. Mater. Sci.*, 17(8), 2431 (1982); <https://doi.org/10.1007/BF00543755>.
- [18] M. Ohto, M. Itoh, K. Tanaka, *Optical and electrical properties of Ag-As-S glasses*, *J. Appl. Phys.*, 77(3), 1034 (1995); <https://doi.org/10.1063/1.359581>.
- [19] Y. Azhniuk, A. Pogodin, V. Izai, M. Filep, V. Lopushansky, V. Yukhymchuk, A. V. Gomonnai, *Phase separation and photoinduced migration of silver in $Ag_x(As_2S_3)_{1-x}$ glasses*, *Mater. Res. Express*, 12(9), 095201 (2025); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ae0782>.
- [20] V.M. Krysheniuk, A.I. Pogodin, M.J. Filep, I.M. Voynarovich, M.M. Pop, V.V. Rubish, A.V. Gomonnai. *Optical properties of $As_2S_3:Ag$ glasses*, *Phys.Chem. Sol. State*, 25(4), 863 (2024); <https://doi.org/10.15330/pcss.25.4.863-870>.
- [21] I. Kaban, P. Jóvári, T. Wágner et al. *Atomic structure of As_2S_3 -Ag chalcogenide glasses*, *J. Phys. Condens. Matter.*, 21(39), 395801 (2011); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395801>.
- [22] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, New Jersey, 1(906), 383 (2008); <https://doi.org/10.1002/9780470381588>.
- [23] E. Hellner, H. Burzlaff, *Die Struktur des Smithits $AgAsS_2$* , *Naturwissenschaften*, 51, 35 (1964); <https://doi.org/10.1007/BF00622577>.
- [24] T. Matsumoto, W. Nowacki, *The crystal structure of trechmannite, $AgAsS_2$* , *Zeitschrift für Kristallographie*, 129, 163 (1969); <https://doi.org/10.1524/zkri.1969.129.1-4.163>.
- [25] S. Allen, *Phase transitions in proustite I. Structural studies*, *Phase Transitions*, 6, 1–24 (1985); <https://doi.org/10.1080/01411598508219887>.
- [26] A. Ga, A. Pawłowski, A. Pietraszko, *Silver X-ray transfer in proustite Ag_3AsS_3 at high temperatures: Conductivity and single-crystal studies*, *J. Sol. State Chem.*, 182(3), 451 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.11.005>.
- [27] A.J. Frueh, *The crystallography of silver sulfide, Ag_2S* , *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 110(1-6), 136 (1958); <https://doi.org/10.1524/zkri.1958.110.16.136>.
- [28] T. Kawaguchi, *A structural study of Ag-rich Ag-As-S glasses*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37(1R), 29 (1998); <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.2>.
- [29] A. Stronski, L. Revutska, A. Meshalkin, O. Paiuk, E. Achimova, A. Korchovyi, K. Shportko, O. Gudymenko, A. Prisakar, A. Gubanov, G. Triduh, *Structural properties of Ag-As-S chalcogenide glasses in phase separation region and their application in holographic grating recording*, *Opt. Mater.*, 94, 393 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.06.016>.
- [30] N.A. Hegab, M.A. Afifi, H.E. Atyia, A.S. Farid, *Ac conductivity and dielectric properties of amorphous $Se_{80}Te_{20-x}Ge_x$ chalcogenide glass film compositions*, *J. Alloys Compd*, 477(1-2), 925 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.129>.
- [31] M. Ganaie, M. Zulfeqar, *Study of density of localized states in $Cd_4Se_{96-x}S_x$ ($x = 0, 4, 8, 12$) chalcogenide semiconductor*, *J. Phys. Chem. Solids*, 85, 51 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.04.013>.
- [32] M. A. Alvi, Z. H. Khan, *Synthesis and characterization of nanoparticle thin films of $a-(PbSe)_{100-x}Cd_x$ lead chalcogenides*, *Nanoscale Res. Lett.*, 8(1), 148 (2013); <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-148>.
- [33] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd edn. (Oxford, Clarendon, 1979).
- [34] S.R. Lukić, S.J. Skuban, F. Skuban et al., *DC and AC conductivities of $(As_2S_3)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5})_x$ chalcogenide glasses*, *Physica B: Condens. Matter.*, 403(17), 2578 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.01.038>.
- [35] M. Krbal, T. Wagner, T. Srba, J. Schwarz, J. Orava, T. Kohoutek, V. Zima, L. Benes, S. O. Kasap, M. Frumar, *Properties and structure of $Ag_x(As_{0.33}S_{0.67})_{100-x}$ bulk glasses*, *J. Non-Cryst. Solids*, 353(13-15), 1232 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.11.024>.

- [36] K.S. Andrikopoulos, J. Arvanitidis, V. Dracopoulos, D. Christofilos, T. Wagner, S.N. Yannopoulos, *Nanoindentation and Raman studies of phase-separated Ag-As-S glasses*, Appl. Phys. Lett., 99, 171911 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3651494>.
- [37] D. Deepika, H. Singh, K. S. Rathore, N. S. Saxena. *Study of the electrical and optical properties of $Ge_{27}Se_{58}Pb_{15}$ chalcogenide glass*, J. Asian Ceram. Soc., 6(1) 30 (2018); <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1439612>.
- [38] S.R. Elliott, *A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses*, Philos. Mag., 36 1291 (1977); <https://doi.org/10.1080/14786437708238517>.
- [39] A.S. Hassanien, A.A. Akl, *Electrical transport properties and Mott's parameters of chalcogenide cadmium sulphoselenide bulk glasses*, J. Non-Cryst. Solids, 432, 471 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.11.007>.
- [40] E.D. Zanotto, *Effect of liquid phase separation on crystal nucleation in glass-formers. Case closed*, Ceram. Int., 46(16), 24779 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.305>.
- [41] V. Zima, T. Wagner, M. Vlček *et al.*, *Electrical conductivity of $Ag_x(As_{40}Se_{60})_{100-x}$ bulk glasses*, J. Non-Cryst. Solids, 326, 159 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00398-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00398-3).
- [42] Y. Miyamoto, M. Itoh, K. Tanaka, *Mobility of Ag ions in Ag-As-S glasses*, Solid State Commun., 92(11), 895 (1994); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(94\)90923-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)90923-7).
- [43] J. Tauc, A. Menth, *States in the gap*, J. Non-Cryst. Solids, 8, 569 (1972); [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9).

V.M. Kryshenik¹, I.M. Voynarovych¹, A.I. Pogodin², M.J. Filep^{1,3}, V.V. Halyan⁴,
M.M. Pop², V.V. Rubish¹, T.Y. Babuka², A.V. Gomonnai¹

Electrical conductivity and optical properties of annealed $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ alloys

¹*Institute of Electron Physics, Nat. Acad. Sci. Ukr., Uzhhorod, Ukraine, kryshenik@gmail.com;*

²*Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine;*

³*Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian University, Berehovo, Ukraine;*

⁴*Lesia Ukrainka Volyn National University, Lutsk, Ukraine*

The paper presents the results of study of physical properties of synthesised by melt quenching and thermally annealed $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ ($0.04 \leq x \leq 0.40$) alloys depending on the silver content. Temperature dependences of the electric conductivity of the alloys under study measured in the 293 to 413 K range in the direct and alternate current (DC and AC) modes showed that the dominating mechanism is thermally activated charge-carrier hopping mediated by delocalised states in the tails close to the energy bandgap boundaries and localised states close to the Fermi level. Thermal activation energy for the alloy ionic conductivity estimated from the Arrhenius plots increases with silver content. For bulk $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ samples with $x = 0.30$ and 0.40 AC electric conductivity studies revealed the presence of two components in the charge transfer mechanism due to specific features of their inhomogeneous structure. The effect of the increasing Ag content in the $(As_2S_3)_{1-x}Ag_x$ alloys on the optical absorption edge, energy bandgap, and refractive index dispersion in the visible and infrared ranges is studied. For thermally annealed alloys with high Ag content the optical bandgap shrinks and the refractive index increases.

Keywords: amorphous chalcogenides, dc and ac electric conductivity, optical absorption edge, refractive index.