

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 533 551** <sup>(13)</sup> **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[H01C 7/00 \(2006.01\)](#)[C01B 19/00 \(2006.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса):  
17.04.2017)  
Пошлина: учтена за 3 год с 24.07.2015 по 23.07.2016

(21)(22) Заявка: [2013134615/04](#), 23.07.2013(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.07.2013

(45) Опубликовано: [20.11.2014](#) Бюл. № [32](#)(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2066076 C1, 27.08.1996 . SU  
1779192 A1, 27.12.1996. SU 834779 A1,  
30.05.1981. US 8467236 B2, 18.06.2013 . US  
4494997 A1, 22.01.1985

Адрес для переписки:

620000, г.Екатеринбург, пр. Ленина, 51,  
Уральский федеральный университет

(72) Автор(ы):

Мельникова Нина Владимировна (RU),  
Хейфец Ольга Леонидовна (RU),  
Бабушкин Алексей Николаевич (RU),  
Филиппов Алексей Леонидович (RU),  
Курочка Кирилл Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина" (RU)

**(54) РЕЗИСТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к радио- и микроэлектронике, а именно к резистивному материалу, содержащему халькогениды серебра, мышьяка и германия. При этом материал дополнительно содержит селенид меди согласно эмпирической формуле:  $(Ag_2Se)_x \cdot (Cu_2Se)_{(1-x)} \cdot (As_2Se_3) \cdot (GeSe)_2$ , где  $0,6 \leq x \leq 0,95$ . Материал обеспечивает интервал рабочих температур 10-150°C, время релаксации электросопротивления от 15 до 650 секунд, повышение величины электросопротивления до  $10^5$ - $10^7$  Ом·м. 4 ил., 1 пр.

Изобретение относится к радио- и микроэлектронике и может быть использовано при изготовлении электронных устройств, элементов электронных схем с функциональной зависимостью электросопротивления от времени, работающих в области температур от 10 до 150°C.

Известен резистивный материал с функциональной зависимостью электросопротивления от времени, содержащий сульфид серебра и сульфид меди (патент СССР №834779, МПК5 H01C 7/00, опубл. 30.05.1981).

Недостаток этого материала состоит в том, что значение электросопротивления очень мало (порядка  $10^{-2}$  Ом·м), а интервал рабочих температур составляет 400-550°C.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является резистивный материал с функциональной зависимостью электросопротивления от времени, содержащий селенид серебра, селенид мышьяка и селенид германия (патент РФ №2066076, МПК6 H01C 7/00, опубл. 27.08.1996).

Использование данного материала в качестве резистивного материала с зависимостью сопротивления от времени ограничивается малыми значениями времени релаксации (11-60 с).

Задача изобретения состоит в создании резистивного материала с функциональной зависимостью сопротивления от времени с большим временем релаксации и большим сопротивлением для использования в микроэлектронной аппаратуре с малыми значениями токов и напряжений (резисторы с сопротивлением, зависящим от времени, переключатели и т.д.), где требуются переключения в течение промежутков времени 25-38 мин при 10-150°C.

Поставленная задача достигается за счет того, что резистивный материал, содержащий халькогениды серебра, германия и мышьяка, дополнительно содержит селенид меди и отвечает общей формуле  $(Ag_2Se)_x \cdot (Cu_2Se)_{(1-x)} \cdot (As_2Se_3) \cdot (GeSe)_2$ ,

где  $0.6 \leq x \leq 0.95$ .

При этом при значениях  $x$ , меньших 0.6, электрические свойства не воспроизводятся от образца к образцу.

При значениях  $x > 0.95$ , согласно формуле, состав содержит менее 5% халькогенида меди, свойства его не будут отличаться от свойств материала с  $x = 1.0$ , который будет совпадать с прототипом.

Пример.

Предлагаемый резистивный материал получают из исходных компонентов, взятых в виде чистых элементов (серебро, германий, мышьяк, селен, медь) в количествах, соответствующих приведенной выше общей формуле, спеканием при определенной температуре и последующей закалкой из расплава.

Металлическое серебро (осч) в количестве 2.3217 г, металлический германий (осч) в количестве 1.9519 г, металлический мышьяк (осч) в количестве 2.0149 г, селен элементарный (осч) в количестве 6.3704 г и медь (осч) в количестве 0.3413 спекаются в атмосфере инертных газов при специально подобранных температурах. Стеклообразные материалы получают закалкой из расплава. Готовый продукт отвечает общей формуле  $(Ag_2Se)_x \cdot (Cu_2Se)_{(1-x)} \cdot (As_2Se_3) \cdot (GeSe)_2$ , где  $x = 0.8$ , и представляет собой однородный слиток с металлическим цветом и раковистым изломом, характерным для стеклообразных соединений.

Аналогично получали образцы резистивного материала, составы исходных шихт и конечного продукта которых приведены в табл.1 (фиг.1).

Для измерения электрических характеристик резистивного материала из полученных слитков вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов. Поляризационные зависимости электросопротивления от времени измеряли двухэлектродным методом при приложении к асимметричной ячейке с образцом постоянной разности потенциалов с указанной полярностью:

+ обратимый электрод |образец| блокирующий ионный компонент электрод|-

На фиг.3 изображены кривые зависимости плотности тока от времени при 27°C. Зависимость 1 относится к составу с  $x = 0.8$ , зависимость 2 - к составу с  $x = 0.75$ .

На фиг.4 изображены кривые зависимости удельного электросопротивления от времени при 27°C. Зависимость 1 относится к составу с  $x = 0.95$ , зависимость 2 к составу с  $x = 0.9$ , зависимость 3 к составу с  $x = 0.85$ , зависимость 4 к составу с  $x = 0.7$ . Нулевой момент времени ( $t = 0$ ) соответствует включению постоянного напряжения, прикладываемого к образцу. Процесс плавного падения силы тока и увеличения электросопротивления со временем обусловлен постепенным подавлением ионной составляющей проводимости за счет явления поляризации. При этом подвижные ионы серебра концентрируются вблизи отрицательно заряженного электрода, создавая градиент концентрации по образцу. Наличие градиента концентрации положительно заряженных ионов серебра приводит к возникновению диффузионного потока ионов, направленного в противоположную по отношению к дрейфовому потоку ионов сторону. В стационарном состоянии дрейфовый и диффузионный потоки ионов компенсируют друг друга, и через образец течет только электронный ток. Следовательно, электропроводность образца уменьшается от величины  $\sigma_{\Sigma} = \sigma_i + \sigma_e$  в нулевой момент времени до величины  $\sigma_e$  в установившемся поляризованном состоянии. Прикладываемая к образцу разность потенциалов выбирается меньше той величины, при которой начинается электролиз материала.

Из приведенных на фиг.3 и 4 поляризационных зависимостей рассчитывали время релаксации удельного электросопротивления, принимая за его величину промежутков

времени от нулевого момента  $t_0$  до момента времени, когда электропроводность уменьшается в  $e$  раз от величины в момент  $t_0$ .

Результаты измерения электронной и ионной составляющих проводимости при  $27^\circ\text{C}$ , а также значения времени релаксации электросопротивления для составов с различными значениями  $x$  приведены в табл.1 (фиг.1). Материалы, составы которых соответствуют значениям  $x$  меньших 0.6, характеризуются не воспроизводимыми от образца к образцу электрическими свойствами и не могут быть использованы в качестве резистивного материала. При уменьшении  $x$  ниже 0.5 материал возможно получить только в кристаллическом неаоднофазном состоянии, величина электронной составляющей проводимости  $\sigma_e$  значительно превосходит величину ионной составляющей. Это приводит к тому, что поляризационный эффект оказывается выраженным очень слабо, а времена релаксации и относительное увеличение электросопротивления со временем в процессе поляризации значительно уменьшаются. Следовательно, оптимальные значения  $x$  в общей формуле резистивного материала лежат в области  $0.6 \leq x \leq 0.95$ .

Результаты исследования доли электронной компоненты проводимости, времени релаксации, электросопротивления и области рабочих температур в заявляемом материале и в материале, являющемся прототипом, представлены в табл.2 (фиг.2).

Из табл.2 (фиг.2) следует, что величина электросопротивления соединения  $(\text{Ag}_2\text{Se})_x \cdot (\text{Cu}_2\text{Se})_{(1-x)} \cdot (\text{As}_2\text{Se}_3) \cdot (\text{GeSe})_2$  превышает величину электросопротивления материалов, являющихся прототипом, на два порядка. Время релаксации в заявляемых соединениях по сравнению со временем релаксации в соединениях прототипа увеличилось до 650 с за счет увеличения доли ионного компонента проводимости.

Такое увеличение времени релаксации электросопротивления и увеличение значения сопротивления позволяет применять заявляемые материалы в качестве резисторов в микроэлектронной аппаратуре с малыми значениями токов и напряжений, где требуются функциональная зависимость сопротивления от времени, большие значения сопротивления и большие времена релаксации при  $10-150^\circ\text{C}$ .

#### Формула изобретения

Резистивный материал, содержащий халькогениды серебра, мышьяка и германия, отличающийся тем, что он дополнительно содержит селенид меди согласно эмпирической формуле:

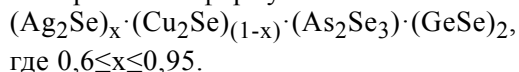


Таблица 1

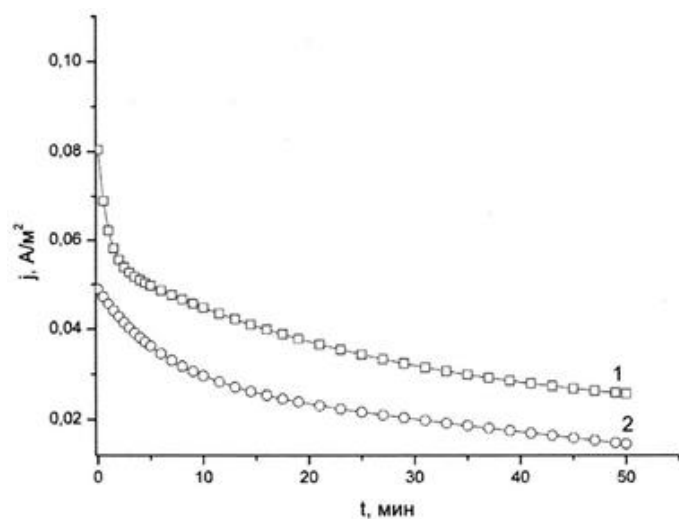
№ продукта	Состав исходной шихты, г					Значение х	Состав продуктов, %			
	Cu	Ag	Ge	As	Se		Ag <sub>2</sub> Se	Cu <sub>2</sub> Se	GeSe	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
1	0.0844	2.7195	1.9257	1.9865	6.2843	0.95	23.75	1.25	50	25
2	0.1703	2.5876	1.9344	1.9962	6.3124	0.9	22.5	2.5	50	25
3	0.2550	2.4547	1.9437	2.0057	6.3407	0.85	21.25	3.75	50	25
4	0.3413	2.3217	1.9519	2.0149	6.3704	0.8	20	5	50	25
5	0.4286	2.1850	1.9612	2.0240	6.4003	0.75	18.75	6.75	50	25
6	0.5180	2.0503	1.9702	2.0345	6.4289	0.7	17.5	7.5	50	25
7	0.6961	1.7726	1.9890	2.0535	6.4891	0.6	15	10	50	25
Характеристики продукта										
№ продукта	$\sigma_e, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\sigma_i, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\sigma_e/\sigma_\Sigma$		$\tau$ релаксации, мин	$t$ поляризации, мин				
1	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$2.64 \cdot 10^{-4}$	0.008		0.23	26				
2	$6.42 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	0.033		0.7	25				
3	$7.87 \cdot 10^{-6}$	$6.77 \cdot 10^{-5}$	0.1		2.8	30				
4	$6.06 \cdot 10^{-6}$	$1.69 \cdot 10^{-5}$	0.26		8.2	37				
5	$1.44 \cdot 10^{-6}$	$1.98 \cdot 10^{-5}$	0.068		10.8	38				
6	$3.27 \cdot 10^{-7}$	$4.46 \cdot 10^{-5}$	0.007		0.72	27				
7	$1.07 \cdot 10^{-6}$	$2.73 \cdot 10^{-6}$	0.28		0.23	35				

Фиг.1

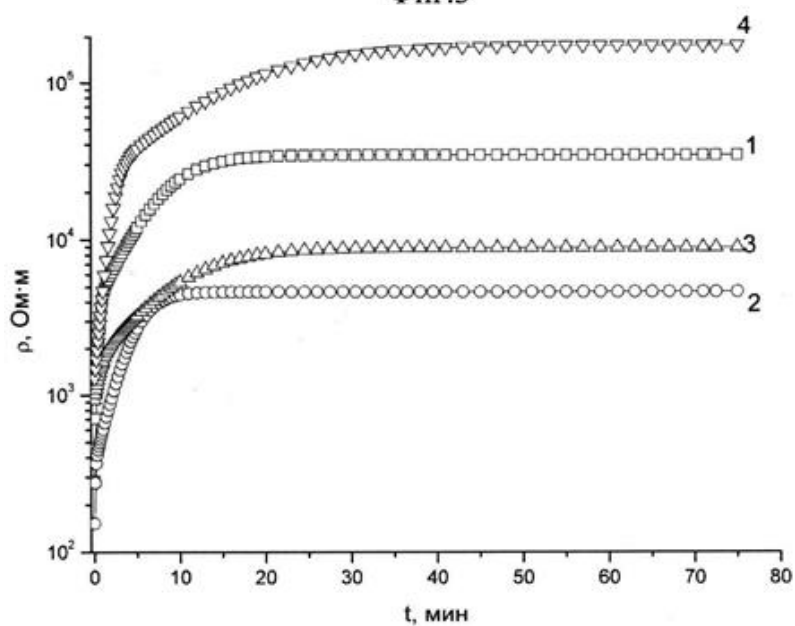
Таблица 2

Материал	$(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{Cu}_2\text{Se})_{(1-x)}(\text{As}_2\text{Se}_3)_y(\text{GeSe})_z$	$(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{GeSe})_{2(1-x)}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$
Доля электронной проводимости $\sigma_e/\sigma_\Sigma$	0.007 – 0.28	0.05 – 0.78
Порядок величины уд. электросопр., Ом·м	$10^5 - 10^7$	$10^3 - 10^5$
Область рабочих температур, °С	10 - 150	10 - 150
Время релаксации элетросопр., сек	15 - 650	11 - 60

Фиг.2



Фиг.3



Фиг.4

## ИЗВЕЩЕНИЯ

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **24.07.2016**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **13.04.2017**

Дата публикации: [13.04.2017](#)