

О.Г. Миколайчук¹, М.В. Мороз², М.В. Прохоренко³, В.М. Мороз²

Фізичні властивості стекел системи $E(\text{Ag}_{0,26}\text{Ge}_{0,265}\text{S}_{0,475}) - \text{AgBr}$

¹Кафедра фізики металів Львівського національного університету
імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8а, Львів, 79005

²Кафедра фізики Національного університету водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, Рівне, 33000, e-mail: riv018@i.ua

³Кафедра картографії та геопросторового моделювання Національного університету Львівська політехніка,
вул. Ст. Бандери, 12, Львів, 79013

По розрізу $E(\text{Ag}_{0,26}\text{Ge}_{0,265}\text{S}_{0,475}) - \text{AgBr}$ концентраційного тетраедра Ag-Ge-S-Br гомогенне скло отримано в інтервалі концентрацій 0 - 17 мас. % броміду срібла. Визначено макропараметри синтезованих сплавів: густину, мікротвердість, температуру склування та кристалізації. В інтервалі температур 270 - 380 К досліджено електропровідність стекел на постійному струмі. Зроблено висновок про механізм електро- та масопереносу в сплавах.

Ключові слова: склоподібний стан, суперіонні провідники, електропровідність.

Стаття постуила до редакції 24.10.2008; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

У системі Ag-Ge-S-I стекла розрізів $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ та $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{AgI}$ виявляють суперіонні властивості [1]. Результати вимірювань на змінному струмі показали, що зазначені сплави є чисто іонними провідниками. Приймалось, що електропровідність забезпечують катіони срібла. Проте, моделювання процесу електро- та масопереносу суперіонних сплавів одним типом носіїв заряду пов'язане зі значними труднощами [2, 3]. Вимірюваннями параметрів електропровідності стекел розрізу $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{AgI}$ на постійному струмі вперше виявлено поряд з катіонною (Ag^+) аніонну (I^-) складову електро- та масопереносу [4].

Інформація про концентраційні області формування чотириелементних стекел системи Ag-Ge-S-Br , сплави котрих потенційно можуть володіти значною іонною електропровідністю, є обмеженою [5]. У роботах [6, 7] описано проєкцію поверхні ліквідусу на площину концентраційного трикутника системи Ag-Ge-S в ділянці формування триелементного скла. Встановлено існування трьох евтектик складів $\text{Ag}_{0,26}\text{Ge}_{0,265}\text{S}_{0,475}$ (E), $\text{Ag}_{0,33}\text{Ge}_{0,23}\text{S}_{0,44}$, та $\text{Ag}_{0,225}\text{Ge}_{0,26}\text{S}_{0,515}$.

Мета роботи: встановити концентраційні межі формування гомогенних стекел вздовж розрізу $E - \text{AgBr}$, вивчити фізичні властивості отриманих сплавів.

I. Методика експерименту

Для синтезу стекел використовували хімічні елементи напівпровідникової чистоти. Три- та чотириелементні склоподібні сплави масою ~ 1 г отримували гартуванням розплавів у воду з льодом від температур ~ 1250 К із середньою швидкістю ~ 35 К/с. Попередньо матеріали поміщали в тонкостінні ампули та вакуумували до залишкового тиску $P \sim 1$ Па. Однофазність отриманих зразків встановлено методами диференціально-термічного, рентгенофазового та мікроструктурного аналізів. Густина (ρ) литих зразків визначено методом гідростатичного зважування, мікротвердість (H) – за допомогою приладу ПМТ-3.

Вимірювання електропровідності склоподібних сплавів здійснено на постійному струмі зондовим методом з використанням електрохімічних комірок (ЕХК) конструкцій Ag|скло|Ag (I) та $\text{Ag|скло|Ag}_3\text{SBr|Ag}$ (II) із зондами $\text{Ag}(\text{Ag} + \text{Ag}_3\text{SBr})\text{|скло}$, де $(\text{Ag} + \text{Ag}_3\text{SBr})$ означає добре перетерту механічну суміш срібла та сульфоброміду срібла. Встановлено, що така суміш забезпечує омичний контакт з досліджуваними сплавами. Комірки виготовляли із фторопластової основи розміром $10 \times 10 \times 45$ мм з наскрізним по довжині отвором діаметром 2 мм. В отвір

впресовували порошкоподібні (розмір частинок $\leq 5 \mu\text{м}$) складові комірок до значень густини $r = (0,93 \pm 0,02) r_0$, де r_0 – експериментально визначена густина литого скла. Впресований у комірці шар Ag_3SBr слугував для інжекції аніонів галогену в досліджувані сплави та блокував електронну складову електропровідності [8, 9]. Бокова сторона комірок, в центральній частині, містить три зонди, віддалені на 5 та 10 мм один від одного. Опір зондових контактів визначали екстраполяцією величини опору між зондами на нулеву віддаль між ними. Розподіл величини та знаку ерс поляризації по довжині сплавів, зміни однорідності матеріалу при електро- та масопереносі досліджено на окремих комірках типу (III), аналогічних за структурою до (I). Їхня бокова сторона містить сукупність зондів $\text{Ag}|\text{Ag}+\text{Ag}_3\text{SBr}|\text{скло}$ по всій довжині зразка, віддалених один від одного на 2 - 4 мм. Довжина сплавів у комірках становила $\sim (33 - 35)$ мм, шару Ag_3SBr ~ 3 мм. Висота зондових контактів ~ 2 мм. Товщина срібла в струмових електродах ~ 1 мм. Комірці вмикали в електричне коло послідовно так, що лівий по схемі струмовий електрод мав вищий потенціал. Питому електропровідність сплавів S розраховували за законом Ома для неоднорідної ділянки кола.

II. Результати експерименту та їх обговорення

По розрізу $E-\text{AgBr}$ однофазне скло отримано в інтервалі концентрацій 0 - 17 мас. % бромиду срібла. Термограми нагріву стекел розрізу із масовим вмістом AgBr більше 18 % містять два піки кристалізації. Числові значення макропараметрів гомогенних сплавів розрізу $E-\text{AgBr}$ ілюструє табл. 1. На рисунку зображено температурні залежності електропровідності досліджуваних стекел. Виявлено, що сплав одного і того ж складу в ЕХК різних конструкцій володіє різними значеннями питомої електропровідності (табл. 2). Причини відмінностей значень S конкретного складу в комірках (I, II) з'ясовано з досліджень закономірностей формування ерс поляризації по довжині сплавів на ЕХК типу (III). Встановлено наявність процесу самовільного формування ерс поляризації сплавів вже на етапі виготовлення комірок. Поблизу струмових Ag -електродів, на ділянці 5 - 7 % від загальної довжини спресованого скла, зосереджується надлишковий негативний заряд. Центральна частина сплаву містить надлишковий позитивний заряд. Формування та неоднорідний розподіл величини ерс поляризації по довжині зразка є виявом: а) властивості галогенів сплаву як рухливої квазірідини; б) активного входження “формульного” срібла в матричну структуру скла. Зміщення частини галогенів сплаву в напрямку струмових електродів обумовлене кулонівськими силами притягання до позитивної

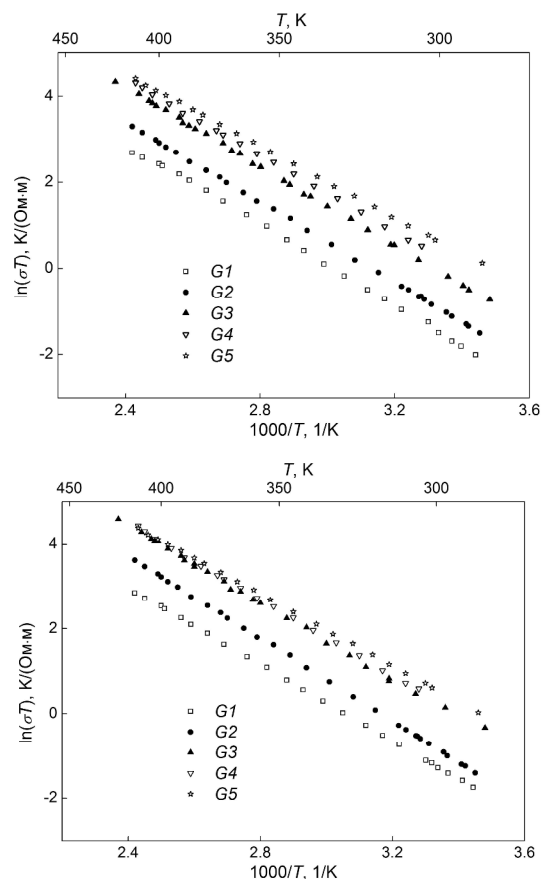


Рис. Температурні залежності електропровідності стекел розрізу $E(\text{Ag}_{0,260}\text{Ge}_{0,265}\text{S}_{0,475}) - (\text{AgBr})$ в координатах Арреніуса в структурі комірок: (I) – зверху та (II) – знизу, відповідно.

частини подвійного електричного шару на межі електрод–сплав. Формування такого шару пов'язане з переходом Ag^+ іонів від електроду в сплав по причині відмінностей хімічного потенціалу срібла в контактуючих матеріалах. Описаний розподіл заряду по довжині зразків зберігається необмежено довго і є свідченням відсутності в них електронної складової електропровідності. Джерелом дрейфових катіонів срібла та аніонів броду слугували впресовані у комірці шари Ag та Ag_3SBr , відповідно [10].

Збільшення або зменшення приросту S конкретного сплаву в ЕХК (II) у порівнянні з (I) зумовлене відмінностями структури їх транспортних каналів. Структуру каналів змінюють аніони галогенів під час їх дрейфового переміщення до струмових електродів з вищим потенціалом. Наслідком такого руху є зростання лінійної густини галогенів уздовж транспортних каналів як результат захоплення частини дрейфових іонів Br^- дефектами структури (футеровка каналів). У досліджуваних сплавах наявним є естафетний (стрибокподібний) механізм переміщення Ag^+ за участі Br^- і навпаки [11]. Ймовірність “стрибка” катіонів срібла між аніонами галогену зростає зі зменшенням відстані між ними. Такий чинник сприяє збільшенню дрейфової швидкості іонів срібла. Водночас, збільшення лінійної густини галогенів вздовж

Таблиця 1

Макропараметри стекел розрізу $E(\text{Ag}_{0,260}\text{Ge}_{0,265}\text{S}_{0,475}) - (\text{AgBr})$

Склад	Умовне позначення скла	Вміст AgBr у сплаві, мас, %	Густина $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Мікротвердість, $H \cdot 10^{-9}$, Н/м ²	T_g , К	T_k , К	$T_k - T_g$, К
E_2	G_1	0	4,89	4,90	505	610	105
$0,975E_2 - 0,025(\text{AgBr})_{0,5}$	G_2	3,71	4,92	4,97	515	621	106
$0,95E_2 - 0,05(\text{AgBr})_{0,5}$	G_3	7,33	4,95	4,42	513	607	94
$0,92E_2 - 0,08(\text{AgBr})_{0,5}$	G_4	11,55	4,99	4,17	505	590	85
$0,88E_2 - 0,12(\text{AgBr})_{0,5}$	G_5	17,00	5,04	3,74	494	572	78

Таблиця 2

Параметри електропровідності стекел розрізу $E(\text{Ag}_{0,260}\text{Ge}_{0,265}\text{S}_{0,475}) - (\text{AgBr})$

Склад	Комірка	Температурний інтервал, К	Аналітичне рівняння температурної залежності електропровідності, К/(Ом·м)	$\sigma \cdot 10^2$, 1/(Ом·м) при T , К	
				300	380
G_1	(I)	270 - 400	$\sigma T = (1,59 \pm 0,05) \cdot 10^6 \exp(-0,409 \text{ eV}/kT)$	0,073	1,60
	(II)		$\sigma T = (1,00 \pm 0,05) \cdot 10^6 \exp(-0,390 \text{ eV}/kT)$	0,095	1,80
G_2	(I)	270 - 400	$\sigma T = (2,11 \pm 0,05) \cdot 10^6 \exp(-0,401 \text{ eV}/kT)$	0,13	2,7
	(II)		$\sigma T = (5,37 \pm 0,05) \cdot 10^6 \exp(-0,423 \text{ eV}/kT)$	0,14	3,5
G_3	(I)	270 - 410	$\sigma T = (3,99 \pm 0,05) \cdot 10^6 \exp(-0,396 \text{ eV}/kT)$	0,30	6,0
	(II)		$\sigma T = (6,06 \pm 0,05) \cdot 10^6 \exp(-0,401 \text{ eV}/kT)$	0,37	7,6
G_4	(I)	270 - 390	$\sigma T = (3,12 \pm 0,05) \cdot 10^6 \exp(-0,379 \text{ eV}/kT)$	0,44	7,7
	(II)		$\sigma T = (3,86 \pm 0,05) \cdot 10^6 \exp(-0,384 \text{ eV}/kT)$	0,46	8,2
G_5	(I)	270 - 380	$\sigma T = (2,05 \pm 0,05) \cdot 10^6 \exp(-0,361 \text{ eV}/kT)$	0,61	9,0
	(II)		$\sigma T = (2,36 \pm 0,05) \cdot 10^6 \exp(-0,365 \text{ eV}/kT)$	0,58	8,9

транспортних каналів зумовлює зростання часу "осідлого" перебування іонів Ag^+ в їх околі. Дрейфова швидкість за таких умов зменшується. У залежності від вкладу кожної із цих складових електропровідність сплаву в ЕХК (II) може бути як більшою так і меншою за s у комірки (I).

З аналізу рис. слідує, що температурні залежності електропровідності стекел розрізу $E - \text{AgBr}$ розділені по двох групах: $G_1 - G_2$ та $G_3 - G_5$. Дві групи кривих є наслідком суттєвих відмінностей матричних структур триелементних та чотириелементних стекел, а також структур їх транспортних каналів. Матричну основу стекел G_1 та G_2 формують структурні одиниці склоформуєчої фази GeS_2 , а також більш складні структурні одиниці, побудовані за участі GeS та GeS_2 . Срібло входить в структуру таких стекел як наповнювач у формі Ag_2S . Можливе також утворення триелементних структурних одиниць [12]. Збільшення масового вмісту AgBr у два рази у склі G_3 в порівнянні із G_2 суттєво змінює його матричну основу, в якій, з огляду на збільшення s ,

зростає ефективний переріз транспортних каналів. На це також вказує концентраційна зміна мікротвердості сплавів (табл. 1). Зменшення мікротвердості в сплавах розрізу є прямою вказівкою на розрихлення структури стекел за рахунок появи чотириелементних структурних одиниць. За таких умов концентраційне зростання густини стекел обумовлене приростом вмісту срібла в сплавах.

На рис. чітко проявляються відмінності у змісті механізму електропровідності стекел у комірках (I) та (II). Транспортні канали стекел у комірках (I) зберігають індивідуальність матричної основи, а тому числові значення s сплавів при конкретній температурі суттєво різняться (табл. 2). Футеровка стекел рухливими галогенами в комірках (II) зменшує відмінність структур транспортних каналів, і як наслідок – у механізмах електро- та масопереносу. За параметрами електропровідності стекла розрізу $E - \text{AgBr}$ належать до класу суперіонних матеріалів [13].

Висновки

Уперше визначено концентраційну межу області склоутворень вздовж розрізу $E(\text{Ag}_{0.26}\text{Ge}_{0.265}\text{S}_{0.475})-\text{AgBr}$. Досліджено залежності густини, мікротвердості, температур склування та кристалізації сплавів від складу. Вимірюваннями значень питомої електропровідності та розподілу ерс поляризації по довжині зразків встановлено, що стекла розрізу $E-\text{AgBr}$ є чисто іонними

провідниками. Електропровідність забезпечують інжектовані з електродів у сплав катіони срібла та аніони галогену. Запропоновано можливість контролювати змінювати електропровідність стекол шляхом модифікації структури транспортних каналів аніонами Br^- .

Миколайчук О.Г. – к.ф.-м. н., професор;
Мороз М.В. – асистент;
Прохоренко М.В. – к. ф.-м. н., ст. викладач;
Мороз В.М. – к. ф.-м. н., доцент..

- [1] E. Robinel, B. Carette, M. Ribes. Silver sulfide based glasses (I): glass forming regions structure and ionic conduction of glasses in $\text{GeS}_2-\text{Ag}_2\text{S}$ and $\text{GeS}_2-\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgI}$ systems // *Journal of Non-Crystalline Solids.*, **57**(1), pp. 49-58 (1983).
- [2] R. Belin, A. Zerouale, A. Pradel, M. Ribes. Ion dynamics in the argyrodite compound $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$: non-Arrhenius behavior and complete conductivity spectra // *Solid State Ionics.*, **143**, pp. 445-455 (2001).
- [3] M. Ribes, E. Bychkov, A. Pradel. Ion transport in chalcogenide glasses: dynamic and structural studies // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.*, **3**(3), pp. 665-674 (2001).
- [4] Н.В. Мороз. Модификация структуры транспортных каналов в стеклах системы $\text{Ag}_2\text{GeS}_3-\text{AgI}$ // *Материалы международного молодежного научного форума Ломоносов-2010.*, подсекция Физика твердого тела. Москва, МГУ (2010). Режим доступа: http://www.lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/index.htm.
- [5] O.G. Mykolaychuk, M.V. Moroz, V.O. Dubchak, D.I. Vadets. New chalcogenide glasses of the $\text{Ag}_2\text{GeS}_3-\text{AgBr}$ system. Electro conductivity of alloys. // *XVI-th international seminar on physics and chemistry of solids.*, Lviv, p. 86 (2010).
- [6] О.Г. Миколайчук, М.В. Мороз, В.Ф. Орленко, Д.І. Олексин, В.М. Мороз. $T-x$ діаграма стану в областях формування скла системи $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{S}$ // *Фізика і хімія твердого тіла.*, **9**(4), сс. 804-808 (2008).
- [7] А.Г. Миколайчук, Н.В. Мороз. $T-x$ діаграма системи $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{S}$ в області составов $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{GeS}_2-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}$. Стеклокристаллическое состояние сплавов // *Журнал неорганической химии.*, **55**(1), сс. 90-95 (2010).
- [8] Ю.Г. Власов, Ю.Е. Ермоленко, Б.А. Николаев. Диффузия серебра и ионная проводимость в твердом электролите Ag_3SI // *Электрохимия.*, **17**(10), сс. 1448-1453 (1981).
- [9] А.Г. Миколайчук, Н.В. Мороз, П.Ю. Демченко, Л.Г. Аксельруд, Р.Е. Гладышевский. Электропроводность сплавов системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{AgBr}$. // *Неорганические материалы.*, **46**(7), сс. 788-792 (2010).
- [10] М.В. Мороз. *Фізичні основи синтезу та електропровідність суперіонних сплавів систем $\text{Ag}-\text{Ge}(\text{Sn})-\text{S}-\text{Br}(\text{I})$* : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец 01.04.10 "Фізика напівпровідників і діелектриків" – Львів, 2011. – 20 с.
- [11] J. Roos, D. Brinkmann, M. Mali, A. Pradel, M. Ribes. $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2)_{1-x}$ glasses studied by ^{109}Ag NMR // *Solid State Ionics.*, **28-30**(1), pp. 710-712 (1988).
- [12] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела.* Мир, М. 556 с. (1986).
- [13] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурын. *Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 1.* Изд-во С.-Петерб. ун-та, СПб. 616 с. (2000).

О. Г. Mykolaychuk¹, М. V. Moroz², М. V. Prokhorenko³, V. M. Moroz²

Physical Properties Glasses of the $E(\text{Ag}_{0.26}\text{Ge}_{0.265}\text{S}_{0.475})-\text{AgBr}$ System

¹Department for metal physics Ivan Franko National University,
 8a, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005

²Department of physics National University of Water Management and Nature Resources Use,
 11, Soborna Str., Rivne, 33000, e-mail: riv018@i.ua

³Department of cartography and geospatial modeling Lviv Polytechnic National University,
 12, Stepana Bandery Str, Lviv, 79000

Along the $E(\text{Ag}_{0.26}\text{Ge}_{0.265}\text{S}_{0.475})-\text{AgBr}$ cross-section of the $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{S}-\text{Br}$ concentration tetrahedron a homogeneous glasses has obtained in the 0 – 17 wt. % AgBr concentration range. Macroparameters of synthesis alloys: density, microhardness, transition glass and crystallization temperatures is established. The electrical conductivity of glasses was measured by dc probe methods in the 270 - 380 K temperature range. Conclusion of mechanism electro and mass transfer is proposed.