

О.Г. Миколайчук<sup>1</sup>, М.В. Мороз<sup>2</sup>, М.В. Прохоренко<sup>3</sup>, В.М. Мороз<sup>2</sup>

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

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

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

<sup>3</sup>Кафедра 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  $\text{Ag-Ge-S-Br}$  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  $\text{Ag-Ge-S-I}$  стекла розрізів  $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$  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 ( $\text{Ag}^+$ ) аніонну ( $\text{I}^-$ ) складову електро- та масопереносу [4].

Інформація про концентраційні області формування чотириелементних стекел системи  $\text{Ag-Ge-S-Br}$ , сплави котрих потенційно можуть володіти значною іонною електропровідністю, є обмеженою [5]. У роботах [6, 7] описано проєкцію поверхні ліквідусу на площину концентраційного трикутника системи  $\text{Ag-Ge-S}$  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 ( $\rho$ ) 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  $\text{Ag|скло|Ag}$  (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  $\text{Ag}_3\text{SBr}$  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 нульову 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  $\text{Ag}_3\text{SBr}$   $\sim 3$  мм. Висота зондових контактів  $\sim 2$  мм. Товщина срібла в струмових електродах  $\sim 1$  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 стеклої розрізу із масовим вмістом  $\text{AgBr}$  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 стеклої. 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  $\text{Ag}$ -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

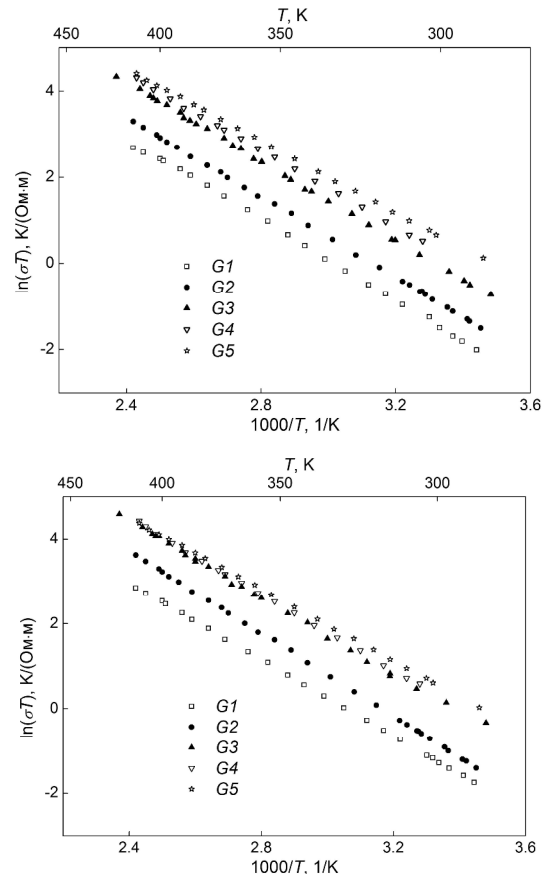


Рис. Температурні залежності електропровідності стеклої розрізу  $E(\text{Ag}_{0,260}\text{Ge}_{0,265}\text{S}_{0,475}) - (\text{AgBr})$  в координатах Арреніуса в структурі комірок: (I) – зверху та (II) – знизу, відповідно.

частини подвійного електричного шару на межі електрод–сплав. Формування такого шару пов'язане з переходом  $\text{Ag}^+$  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 бромиду слугували впресовані у комірці шари  $\text{Ag}$  та  $\text{Ag}_3\text{SBr}$ , 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  $\text{Br}^-$  дефектами структури (футеровка каналів). У досліджуваних сплавах наявним є естафетний (стрибокподібний) механізм переміщення  $\text{Ag}^+$  за участі  $\text{Br}^-$  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 уздовж

Таблиця 1

Макропараметри стекол 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 <sup>3</sup>	Мікротвердість, $H \cdot 10^{-9}$ , Н/м <sup>2</sup>	$T_g$ , 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 стекол 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  $\text{Ag}^+$  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 стекол 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 стекол, а також структур їх транспортних каналів. Матричну основу стекол  $G_1$  та  $G_2$  формують структурні одиниці склоформуєчої фази  $\text{GeS}_2$ , а також більш складні структурні одиниці, побудовані за участі  $\text{GeS}$  та  $\text{GeS}_2$ . Срібло входить в структуру таких стекол як наповнювач у формі  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Можливе також утворення триелементних структурних одиниць [12]. Збільшення масового вмісту  $\text{AgBr}$  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 стекол за рахунок появи чотириелементних структурних одиниць. За таких умов концентраційне зростання густини стекол обумовлене приростом вмісту срібла в сплавах.

На рис. чітко проявляються відмінності у змісті механізму електропровідності стекол у комірках (I) та (II). Транспортні канали стекол у комірках (I) зберігають індивідуальність матричної основи, а тому числові значення  $s$  сплавів при конкретній температурі суттєво різняться (табл. 2). Футеровка стекол 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 інжектвані з електродів у сплав катіони срібла та аніони галогену. Запропоновано можливість контролювати електропровідність стекол шляхом модифікації структури транспортних каналів аніонами  $\text{Br}^-$ .

**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. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 57 (1), 49 (1983).
- [2] R. Belin, A. Zerouale, A. Pradel, M. Ribes. *Solid State Ionics*. 143, 445 (2001).
- [3] M. Ribes, E. Bychkov, A. Pradel. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 3 (3), 665 (2001).
- [4] N.V. Moroz. *Materialy mezhdunarodnogo molodezhnogo nauchnogo foruma Lomonosov-2010, podsekcija Fizika tverdogo tela (Moskva, MGU, 2010)*. Rezhim dostupu: [http://www.lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2010/index.htm](http://www.lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/index.htm).
- [5] O.G. Mykolajchuk, M.V. Moroz, V.O. Dubchak, D.I. Vadets. XVI-th international seminar on physics and chemistry of solids (Lviv, 2010). R. 86.
- [6] O.G. Mikolajchuk, M.V. Moroz, V.F. Orlenko, D.I. Oleksin, V.M. Moroz. *Fizika i himija tverdogo tila* 9 (4), 804 (2008).
- [7] A.G. Mikolajchuk, N.V. Moroz. *Zhurnal. neorganicheskoy himii* 55 (1), 90 (2010).
- [8] Ju.G. Vlasov, Ju.E. Ermolenko, B.A. Nikolaev. *Jelektrohimiya* 17 (10), 1448 (1981).
- [9] A.G. Mikolajchuk, N.V. Moroz, P.Ju. Demchenko, L.G. Aksel'rud, R.E. Gladyshevskij. *Neorganicheskie. materialy* 46 (7), 788 (2010).
- [10] M.V. Moroz. *Fizichni osnovi sintezu ta elektroprovodnist' superionnih splaviv sistem Ag-Ge (Sn)-S-Br (I): avtoref. dis. na zdobuttja nauk. stupenja kand. fiz.-mat. nauk: spec 01.04.10 "Fizika napivprovodnikov i dielektrikov"* (Lviv, 2011).
- [11] J. Roos, D. Brinkmann, M. Mali, A. Pradel, M. Ribes. *Solid State Ionics*. 28-30 (1), 710 (1988).
- [12] A. Fel'c. *Amorfnye i stekloobraznye neorganicheskie tverde tela* (. Mir, Moskva, 1986).
- [13] A.K. Ivanov-Shic, I.V. Murin. *Ionika tverdogo tela: v 2 t. T. 1 (Izdatel'stvo S.-Peterburgskogo universiteta, SPb., 2000)*.

O. G. Mykolajchuk<sup>1</sup>, M.V. Moroz<sup>2</sup>, M.V. Prokhorenko<sup>3</sup>, V.M. Moroz<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>*Department for metal physics Ivan Franko National University,  
8a, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005*

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

<sup>3</sup>*Department 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 Ag-Ge-S-Br concentration tetrahedron a homogeneous glasses has obtained in the 0 – 17 wt. % AgBr concentration range. Macroparametrts 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.