

07
Внутреннее трение в серебросодержащих суперионных стеклах
 $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$

© В.С. Биланич, Р.Ю. Бучук, К.В. Скубенич, И.И. Макауз, И.П. Студеняк

Ужгородский национальный университет,
 Ужгород, Украина
 E-mail: vbilanych@gmail.com

(Поступила в Редакцию 24 апреля 2012 г.)

Методом внутреннего трения исследованы механические свойства стекол в системе $Ag_3AsS_3-As_2S_3$. Измерения внутреннего трения и модуля сдвига проведены в интервале температур 80–300 К на частотах деформирования 10–50 мГц. Обнаружены максимумы внутреннего трения релаксационного типа. Показано, что концентрационные изменения параметров процесса механической релаксации стекол $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ в области 20 at.% Ag_3AsS_3 имеют пороговый характер. Установлено, что данная особенность может быть связана с изменением структурной единицы, которая обуславливает процесс диссипации механической энергии в интервале температур 150–250 К.

1. Введение

Поиск и исследование новых суперионных материалов являются важной задачей в связи с созданием эффективных возобновляемых источников энергии [1]. Отдельный прикладной интерес представляют суперионные твердые растворы на основе стеклообразной матрицы, в роли которой выступает халькогенидное стекло. Такие уникальные свойства халькогенидов, как фотоиндуцированные изменения их физических параметров и, в частности, гигантские изменения механических свойств [2], могут существенно влиять на параметры ионного транспорта. Благодаря этому возникает возможность создания новых суперионных сред в стеклообразной матрице, что позволяет управлять параметрами ионного транспорта.

К материалам такого типа относятся стекла системы $Ag-As-S$, которые не только являются суперионными проводниками [3–5], но и широко используются в системах оптической обработки информации [6–8]. На данный момент они являются перспективными регистрирующими средами для изготовления голографических оптических элементов. К преимуществам таких систем можно отнести высокую разрешающую способность, широкую область спектральной чувствительности [9,10], относительную простоту изготовления и невысокую стоимость.

В этом аспекте практический интерес представляют материалы в системе $Ag_3AsS_3-As_2S_3$, в которой реализуются одновременно как ионный транспорт, так и фотоиндуцированные структурные изменения. В качестве эффективного метода изучения процессов формирования таких твердых растворов и термической активации подвижности их структурных подсистем выступают исследования релаксационных явлений во внешних механических полях. Целью настоящей работы является изучение механических свойств суперионных стекол $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ на инфранизких частотах в интервале температур 80–300 К, а также исследование концентрационного поведения их механических параметров.

2. Эксперимент

Синтез стеклообразных материалов $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ (при $x = 0, 6.7, 13.3, 20, 26.7$ at.%) проводился в вакуумированных кварцевых ампулах из исходных соединений As_2S_3 и Ag_3AsS_3 . Режим синтеза выбирали исходя из состава стекол. В начале процесса ампулы нагревались до 300–400°C и выдерживались при этой температуре на протяжении 2–3 h. Затем температура медленно поднималась до 550–600°C. Выдержка при этой температуре длилась 4–5 h. Далее температуру поднимали выше температуры ликвидуса до завершения реакции между компонентами. Стеклование расплава осуществляли его охлаждением в холодной воде. Вес образцов составлял 10–20 g. Стеклообразное состояние контролировалось методом рентгенофазового анализа.

Измерения температурных зависимостей внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G суперионных стекол $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ на частотах 10–50 мГц проводились с помощью автоматизированной системы на базе крутильного маятника [11]. Относительные погрешности измерений Q^{-1} и G составляли 10 и 2% соответственно. Зависимости $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ измерялись в процессе нагревания образцов с постоянной скоростью изменения температуры 35 К/h. Образцы для исследований изготовлялись из массивных слитков в виде прямоугольных параллелепипедов размером $2 \times 2 \times 20$ mm.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости внутреннего трения стекол $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$. Видно, что в стекле As_2S_3 на зависимости $Q^{-1}(T)$ в интервале температур 80–300 К не наблюдается никаких особенностей. Происходит незначительное линейное возрастание внутреннего трения, которое можно считать фоновыми механическими потерями. При добавлении

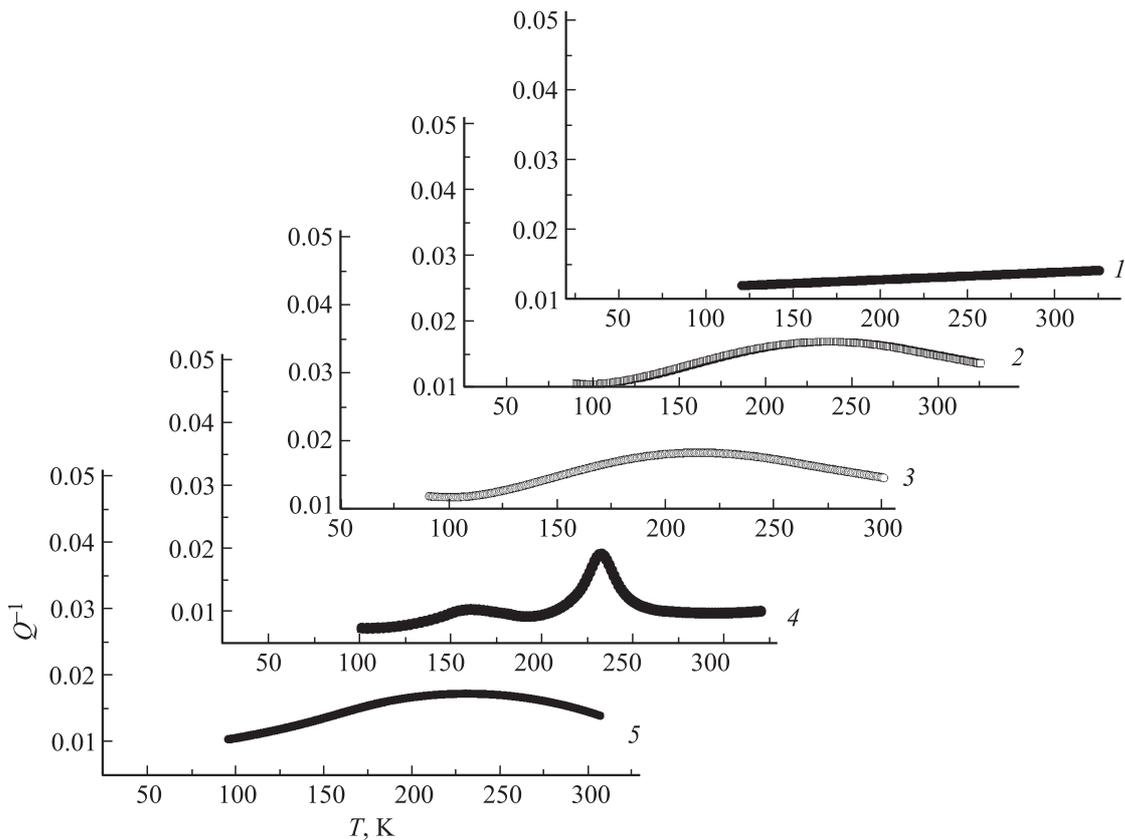


Рис. 1. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} суперионных стекол $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ на частоте деформирования 50 мГц. 1 — As_2S_3 , 2 — $(Ag_3AsS_3)_{6.7}(As_2S_3)_{93.3}$, 3 — $(Ag_3AsS_3)_{13.3}(As_2S_3)_{86.7}$, 4 — $(Ag_3AsS_3)_{20}(As_2S_3)_{80}$, 5 — $(Ag_3AsS_3)_{26.7}(As_2S_3)_{73.3}$.

Ag_3AsS_3 в стеклообразную матрицу стехиометрического соединения As_2S_3 на зависимости $Q^{-1}(T)$ уже проявляется широкий максимум (рис. 1, кривые 2, 3, 5), свидетельствующий о наличии структурных единиц, которые при их термической активации поглощают энергию внешнего механического поля во время гармонической деформации образца.

Возрастание концентрации Ag_3AsS_3 в стеклообразных композитах $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ сопровождается незначительным повышением высоты данного максимума относительно фоновых механических потерь. В то же время в образце при $x = 20$ at.% в этой области температур наблюдаются два максимума внутреннего трения различной интенсивности (рис. 1, кривая 4). Такая особенность указывает на то, что в образце данного состава могут существовать две диссипативные структуры, подвижность которых активируется в указанном температурном интервале. Для определения температур максимумов внутреннего трения T_m проводилась их аппроксимация полиномом четвертой степени. При возрастании концентрации x температура T_m незначительно повышается и находится в области 210–240 К (для частоты 50 мГц).

При $x = 20$ at.% $T_{m1} = 165$ К, $T_{m2} = 230$ К. Интенсивность максимума Q^{-1} при 165 К значительно меньше, чем при 230 К. В дальнейшем для анализа концентрационных зависимостей для состава $x = 20$ at.%

использовали максимум Q^{-1} при 230 К, T_m которого находится в интервале 210–240 К. Уменьшение частоты деформирования образцов приводит к понижению температур T_m , что свидетельствует о релаксационном механизме максимумов внутреннего трения [12].

В температурной области максимумов Q^{-1} наблюдается уменьшение модуля сдвига образцов, содержащих атомы Ag. Из рис. 2 видно, что уменьшение G при возрастании температуры имеет вид „скачка“ на величину $\Delta G = G(T_1) - G(T_2)$ при температуре $T_{1/2}$, которая находится в области максимума внутреннего трения. Такие особенности наблюдаются в образцах составов с $x = 6.7, 13.3, 20$ и 26.7 at.%. Из рис. 3 видно, что в As_2S_3 уменьшение модуля сдвига в интервале температур 80–300 К происходит линейно, поэтому зависимость dG/dT можно описать формулой $G(T) = G_0 - dG/dT \cdot \Delta T$, где dG/dT — скорость линейного уменьшения модуля сдвига, G_0 — значение модуля сдвига при температуре T_0 (начальная температура измерений). Линейное уменьшение G стекла As_2S_3 в интервале 80–300 К может быть объяснено понижением жесткости его структурной сетки вследствие теплового расширения. В других исследованных образцах линейные уменьшения модулей G наблюдаются при температурах 80–120 К. В этом интервале температур зависимость $G(T)$ для исследованных образцов практически

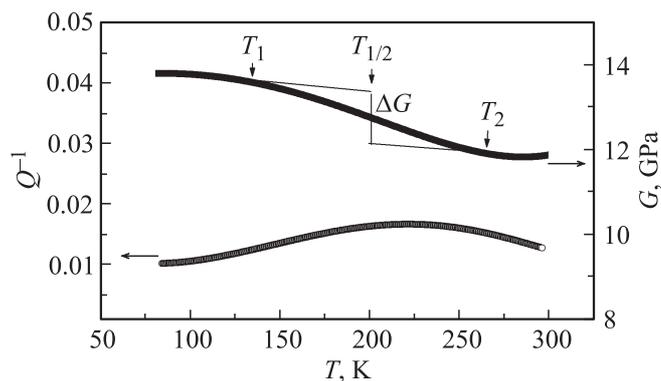


Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G стекла состава $(Ag_3AsS_3)_{26.7}(As_2S_3)_{73.3}$ на частоте деформирования 50 мГц.

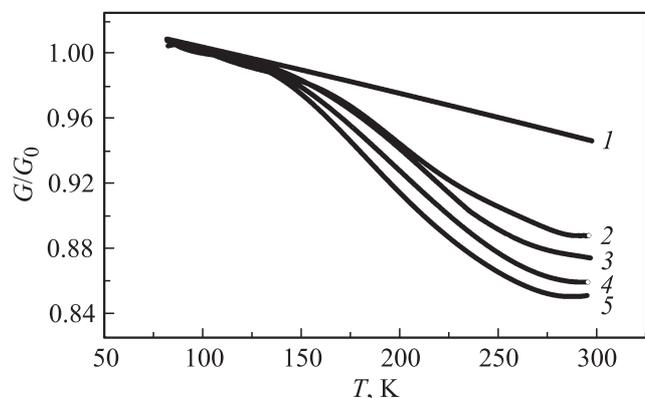


Рис. 3. Температурные зависимости модуля сдвига суперионных стекол $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$. Частота 10 мГц. Обозначение кривых то же, что на рис. 1.

одинакова, поэтому ее можно принять за базовую линию определения величины скачка ΔG .

Из рис. 4 видно, что при повышении концентрации Ag_3AsS_3 в суперионных композитах $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ величина ΔG возрастает. В частности, при переходе от $(Ag_3AsS_3)_{6.7}(As_2S_3)_{93.3}$ к $(Ag_3AsS_3)_{26.7}(As_2S_3)_{73.3}$ величина ΔG увеличивается от 0.41 до 1.28 ГПа (при $f = 50$ мГц). На зависимости $G(T)$ в интервале температур 120–250 К для состава с $x = 20$ ат.% не наблюдается особенностей по сравнению с другими составами. Это может быть связано с большей чувствительностью параметра Q^{-1} к структурным изменениям и наличию различных диссипативных структур по сравнению с параметром G , а также с большой шириной температурного интервала „скачка“ модуля сдвига. Для исследованных образцов вид температурных зависимостей модуля сдвига в области максимумов внутреннего трения аналогичен изменениям G некристаллических материалов в области релаксационных процессов [13]. По аналогии с халькогенидными стеклами систем As–S(Se) [12], Ge–As–S(Se) [11,14] можно предположить, что в стеклах $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ в интервале температур 120–250 К термически активируется

низкотемпературный процесс механической релаксации, обусловленный релаксацией их структуры в областях локального разупорядочения.

Из анализа концентрационных зависимостей $Q^{-1}(T)$ (рис. 1), а также параметров ΔG и Q_m^{-1} (рис. 4) видно, что уже при небольшом содержании Ag_3AsS_3 происходит локальное разупорядочение структурной сетки стеклообразного As_2S_3 . В дальнейшем оно возрастает, а при $x = 20$ ат.% происходит существенное изменение внутреннего трения и резкое увеличение скачка модуля сдвига. Можно предположить, что изменения ΔG в стеклообразных материалах $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ обусловлены возникновением в них структурных элементов, отсутствующих в стехиометрическом соединении As_2S_3 . Такими элементами могут быть атомы серебра и атомы избыточной серы. Учитывая особенности механической релаксации в стеклах системы As–S [12], можно предположить, что для составов с $x = 6.7$ и 13.3 ат.% основной причиной возникновения максимумов внутреннего трения при температурах 150–250 К являются избыточные атомы серы. При больших количествах атомов S по сравнению со стехиометрическим соединением As_2S_3 образуются атомы халькогена с оборванными (ненасыщенными) связями, в окрестности которых происходит локальное разупорядочение структурной сетки стекла. Вследствие этого и появляются максимумы на зависимостях $Q^{-1}(T)$ для составов с $x = 6.7$ и 13.3 ат.% на фоне температурно-независимого внутреннего трения стекла As_2S_3 .

При дальнейшем возрастании содержания атомов серы в стеклообразных композитах $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ (образцы с $x = 20$ и 26.7 ат.%), как и в стеклах As_xS_{100-x} [12], уменьшается содержание атомов халькогена с оборванными связями. При этом существенным становится разупорядочение структуры стекла вследствие увеличения концентрации атомов серебра. Можно предполагать, что для составов с $x = 20$ и 26.7 ат.% релаксационные изменения внутреннего трения и модуля сдвига в основном обусловлены локальным разупорядочением структуры исследуемых материалов в окрестностях атомов Ag. Наблюдение двух

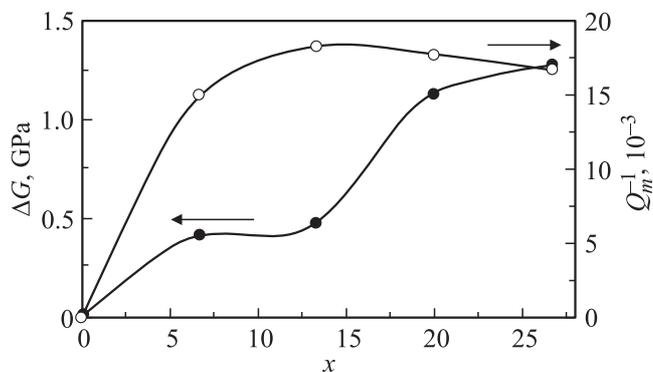


Рис. 4. Концентрационные зависимости скачка модуля сдвига ΔG и величины максимума внутреннего трения Q_m^{-1} суперионных стекол $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$.

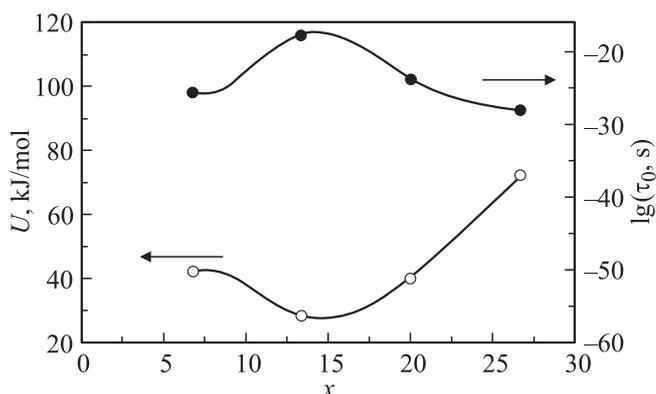


Рис. 5. Зависимости параметров U и $\lg \tau_0$ стекол $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ от концентрации.

максимумов внутреннего трения на зависимости $Q^{-1}(T)$ состава $(Ag_3AsS_3)_{20}(As_2S_3)_{80}$ может свидетельствовать о близком (соизмеримом) вкладе атомов Ag и S в процесс локального разупорядочения структуры исследованных стекол. При варьировании химического состава образцов в области $x = 20$ at.% относительные вклады указанных атомов в процесс диссипации механической энергии существенно изменяются.

На основе типичного [12–14] анализа частотного сдвига релаксационных максимумов Q^{-1} были определены энергия активации U и предельное время релаксации τ_0 , концентрационные зависимости которых показаны на рис. 5. Из рисунка видно, что в области малых значений x параметр U уменьшается, а τ_0 возрастает. При изменении $x \geq 20$, наоборот, энергия активации возрастает, а τ_0 уменьшается. Такое концентрационное поведение U и τ_0 вместе с изменениями других механических параметров (рис. 1, 4) может свидетельствовать об изменении структурной единицы, обуславливающей процесс механической релаксации в стеклообразных композитах $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ в интервале температур 150–250 К. Если при $x < 20$ at.% низкотемпературная релаксация в данных материалах обусловлена локальным структурным разупорядочением в окрестностях избыточных атомов S, то при $x \geq 20$ at.% их роль играют атомы Ag.

Предположение об изменении структурных единиц, которые обуславливают диссипацию механической энергии в исследуемом температурном диапазоне, коррелирует с данными исследований электропроводности и тепловых свойств стеклообразных $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ [15]. Так, аналогично выявленным концентрационным изменениям механических параметров (рис. 1, 4, 5) наблюдались изменения величины электропроводности в этих стеклах, которая скачкообразно увеличивается приблизительно на пять порядков в узком интервале концентраций $13.5 < x < 22.5$ at.%. При $x < 7.5$ at.% величина электропроводности является характерной для полупроводниковых стекол, тогда как при $x > 22.5$ at.% электропроводность является чисто ионной [15].

4. Заключение

В результате измерений внутреннего трения и модуля сдвига стеклообразных материалов в системе $Ag_3AsS_3-As_2S_3$ выявлен процесс резонансного поглощения механической энергии суперионными проводниками в матрице стекла. Экспериментально показано, что параметры данного процесса механической релаксации зависят от химического состава и имеют особенность в области концентрации 20 at.%. Их изменения в данной области имеют пороговый характер и могут быть связаны с изменением структурной единицы, которая обуславливает процесс диссипации механической энергии в интервале температур 150–250 К.

В исследованных материалах $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ добавление суперионного проводника Ag_3AsS_3 к структуре As_2S_3 приводит к нарушению стехиометрии и появлению избыточных атомов серы, а также к возможному частичному разрушению структурных блоков $AsS_3/2$.

Показано, что при 7–13 at.% Ag_3AsS_3 процессы диссипации могут быть обусловлены локальным размораживанием подвижности структуры в окрестностях атомов серы с оборванными связями. При $x = 20-27$ at.% причиной возникновения максимумов внутреннего трения и скачкообразного уменьшения модуля сдвига может быть термическая активация подвижности структуры в окрестности атомов серебра.

Список литературы

- [1] И.П. Студеняк, М. Крайчич. Эффекты разупорядочения в суперионных проводниках со структурой аргиродита. Говерла, Ужгород (2007). 200 с.
- [2] М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб. Письма в ЖЭТФ. **82**, 562, (2005).
- [3] M. Ribes, E. Bychkov, A. Pradel. J. Opt. Adv. Mater. **3** 3, 665 (2001).
- [4] M.F. Kotkata, M.M. Radman, F.M. Metawe, C.S. Mohamed. J.Non-Cryst. Solids **77-78**, 1229 (1985).
- [5] С.В. Карпачев, Г.М. Злоказова, Л.Я. Кобелев, В.Б. Злоказов. ДАН СССР **303**, 2, 349 (1988).
- [6] N. Yoshida, K. Tanaka. J. Appl. Phys. **78**, 3, 1745 (1995).
- [7] A.V. Kolobov, S.R. Elliott. Adv. Phys. **40**, 625 (1991).
- [8] T. Kawaguchi, S. Maruno, K. Tanaka. J. Non-Cryst. Solids **154-166**, 1231 (1993).
- [9] K. Tanaka, N. Yoshida, Y. Yamaoka. Phil. Mag. Lett. **68**, 81 (1993).
- [10] K. Saito, Y. Utsugi, A. Yoshikawa. J. Appl. Phys. **63**, 565 (1988).
- [11] В.С. Биланич, И.И. Макауз, Т.Д. Мельниченко, И.М. Ризак, В.М. Ризак. ФТТ **48**, 11, 1942 (2006).
- [12] В.С. Биланич, А.А. Горват. ФХС **24**, 6, 825 (1998).
- [13] Механизмы релаксационных явлений в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова. Каунас. политехн. ин-т, Каунас (1974). 364 с.
- [14] В.С. Биланич, В.Б. Онищак, И.И. Макауз, В.М. Ризак. ФТТ **52**, 9, 1698 (2010).
- [15] C. Holbrook, P. Chen, D.I. Novita, P. Boolchand. IEEE Trans. Nanotechnol. **6**, 5, 530 (2007).