

В.С. Біланич, Р.Ю. Бучук, К.В. Скубеніч, І.І. Макауз, І.П. Студеняк

## Процеси релаксації в срібловмісних суперіонних композитах у системі $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-As}_2\text{S}_3$

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46, [vbilanych@gmail.com](mailto:vbilanych@gmail.com)

Методом внутрішнього тертя досліджені механічні властивості стеклоу системі  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-As}_2\text{S}_3$ . Вимірювання внутрішнього тертя і модуля зсуву цих матеріалів було проведено в інтервалі температур 100 – 300 К на частотах деформування 10 – 50 МГц. Виявлено максимуми внутрішнього тертя релаксаційного типу. Показано, що концентраційна зміна параметрів процесу механічної релаксації стеклоу  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  у області 20 ат. %  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  має пороговий характер. Показано, що ця особливість може бути пов'язана зі зміною структурної одиниці, яка обумовлює процес дисипації механічної енергії в інтервалі температур 100 – 300 К.

**Ключові слова:** релаксація, суперіонні композити, внутрішнє тертя.

Стаття постуила до редакції 25.05.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

### Вступ

Пошук і дослідження суперіонних матеріалів є важливими завданнями для створення ефективних відновлювальних джерел енергії. Окремий прикладний інтерес представляють суперіонні композити в скловидній матриці, у якості якої виступає халькогенідне скло. Такі унікальні властивості халькогенідів, як фотоіндуковані зміни їх фізичних параметрів і, зокрема, гігантські зміни механічних властивостей, можуть суттєво змінити параметри іонного транспорту. Завдяки цьому виникає можливість створення нових суперіонних середовищ у скловидній матриці, що дозволяє керувати параметрами іонного транспорту лазерним опроміненням. В цьому аспекті практичний інтерес представляють матеріали в системі  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-As}_2\text{S}_3$  у яких реалізуються як іонний транспорт, так і фотоіндуковані структурні зміни одночасно. Окремий науковий інтерес представляють дослідження процесів розупорядкування в суперіонних матеріалах [1]. Ефективним методом вивчення процесу формування таких композитів та термічної активації рухливості їх структурних підсистем є дослідження релаксаційних явищ, які проявляються у зовнішніх механічних полях.

Метою даної роботи було вивчення релаксаційних процесів у скловидних матеріалах  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  на інфранизьких частотах у інтервалі температур 150 – 300 К та дослідження концентраційних залежностей параметрів цих процесів.

### І. Методика експерименту

Для вивчення релаксаційних явищ у даних матеріалах були проведені вимірювання їх внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  і модуля зсуву  $G$  на частотах 10 – 50 МГц у режимі вимушених крутильних коливань. У зразку створювалася динамічно змінна деформація кручення, яка виникала під дією синусоїдальної механічної напруги певної частоти  $f$ :

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t, \quad (1)$$

де  $\sigma$  – механічна напруга в момент часу  $t$ ,  $\sigma_0$  – максимальна механічна напруга,  $\omega = 2\pi f$  – циклічна частота коливань. Відклик зразка (деформація) на синусоїдальний зовнішній вплив також описувався синусоїдальною функцією. При цьому його деформація  $\varepsilon$  буде запізнюватися в часі і спостерігатиметься фазовий зсув  $\delta$  між прикладеною механічною напругою і деформацією (рис. 1). У такому випадку

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (2)$$

Вимірювання температурних залежностей  $Q^{-1}$  і  $G$  суперіонних матеріалів системи  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  проводили за допомогою автоматизованої системи на основі крутильного маятника [2]. Для визначення числових значень  $Q^{-1}$  і  $G$  записувалися петлі механічного гістерезису в координатах " $\varepsilon - M_t$ ", де  $\varepsilon$  – відносна деформація,  $M_t$  – крутильний момент. Всі петлі гістерезису мали

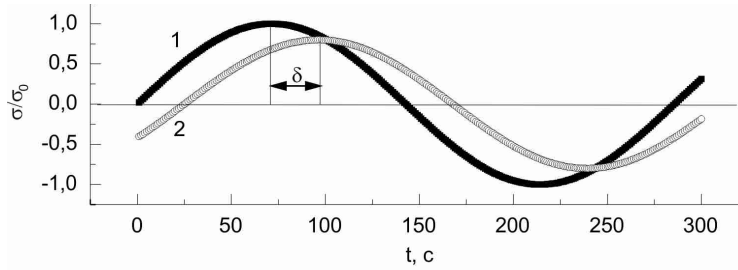


Рис. 1. Залежність механічної напруги (1) і деформації (2) від часу під час вимірювань внутрішнього тертя у стеклах  $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{100-x}$ .

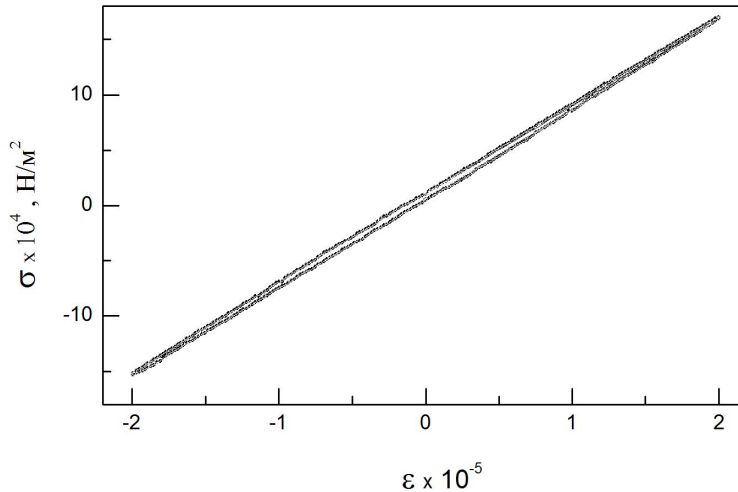


Рис. 2. Вид петлі механічного гістерезису для скловидного  $(Ag_3AsS_3)_{13,3}(As_2S_3)_{86,7}$ .

форму еліпса (рис. 2) і були записані при максимальній амплітуді відносної деформації  $\epsilon_{max} = 2 \times 10^{-5}$ . Вибір такого значення  $\epsilon_{max}$  обумовлений тим, що при цій деформації внутрішнє тертя халькогенідних стекл системи As - S не залежить від величини  $\epsilon_{max}$  (зокрема в інтервалі  $\epsilon_{max} = 1 - 5 \times 10^{-5}$ ) у досліджуваному діапазоні температур і при записі петель гістерезису в зразку не виникають пластичні деформації [3].

З параметрів петель гістерезису визначалися числові значення  $Q^{-1}$  і G за формулами :

$$Q^{-1} = \text{tg} \delta = \frac{\sin d}{\sqrt{1 - \sin^2 d}}, \quad (3)$$

$$\sin d = \frac{\Delta e}{e_{max}}, \quad (4)$$

$$G = A * \frac{M_{t,max}}{e_{max}}, \quad (5)$$

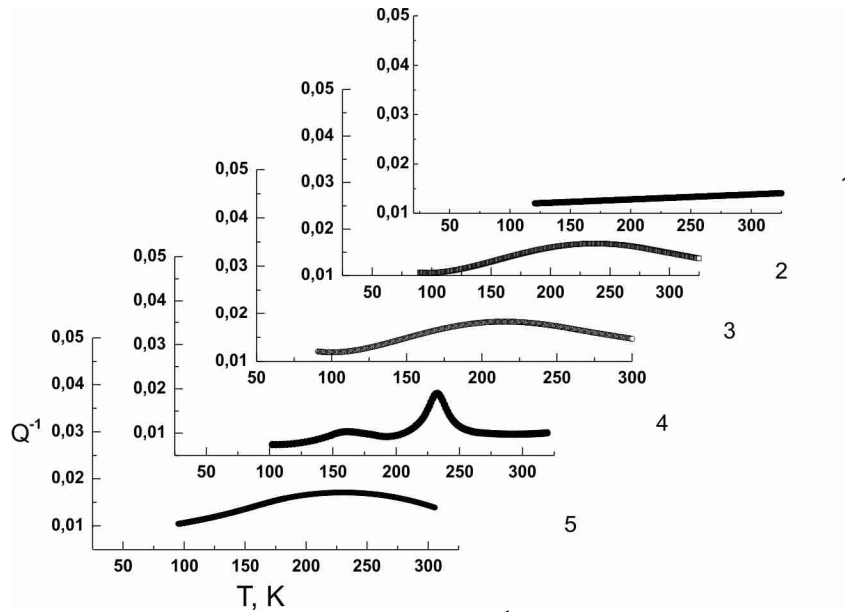
де  $\Delta e$  – залишкова деформація в момент часу, коли крутильний момент дорівнює нулю;  $e_{max}$  – максимальне значення деформації;  $M_{t,max}$  – максимальне значення крутильного моменту;  $\delta$  - кут механічних втрат, A - коефіцієнт, який визначається геометричними параметрами досліджуваного зразка. Відносні похибки вимірювань  $Q^{-1}$  і G становили 10 % і 2 %, відповідно. Залежності  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  вимірювали в процесі нагрівання зразків з постійною

швидкістю зміни температури  $v_{нагр} = 35$  К/г. Зразки для отримання залежностей  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  вирізали з масивних скловидних злитків у вигляді прямокутних паралелепіпедів з розмірами  $2 \times 2 \times 20$  мм<sup>3</sup>.

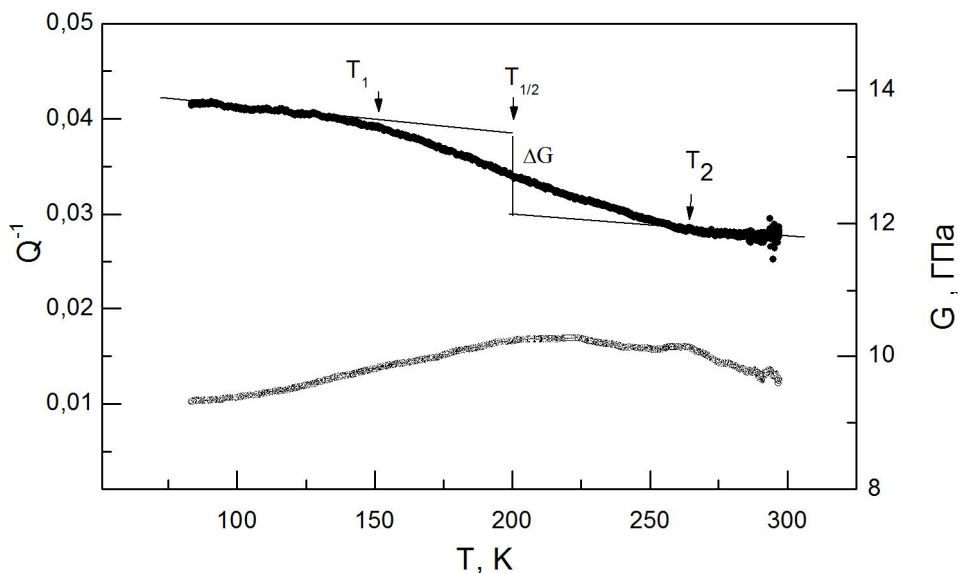
Синтез скловидних матеріалів  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$  проводився у вакуумованих кварцових ампулах з вихідних сполук  $As_2S_3$  і  $Ag_3AsS_3$ . Режим синтезу обирався, виходячи з складу сплавів. На початку ампули нагрівалися до 300 - 400°C і витримувалися при цій температурі протягом 2 - 3 год. Далі температура повільно піднімалася до 550 – 600 °С. Витримка при цій температурі тривала 4 – 5 год. Далі температура піднімалася вище температури лквідуса до завершення реакції між компонентами. Склуння розплаву відбувалося загартуванням в холодній воді. Вага зразків складала 10 - 20 г. Скловидний стан контролювався методом рентгенофазового аналізу та по характерному раковистому злому.

## II. Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 3 наведені температурні залежності внутрішнього тертя і модуля зсуву стекл  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ . Видно, що на залежностях  $Q^{-1}(T)$  спостерігаються максимуми внутрішнього тертя різної величини, висота яких залежить від хімічного складу скла і частоти деформування. У склі



**Рис. 3.** Температурні залежності внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  стекол системи  $Ag_3AsS_3-As_2S_3$  на частоті деформування 10 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 -  $(Ag_3AsS_3)_{26,7}(As_2S_3)_{73,3}$ .



**Рис. 4.** Температурні залежності внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  і модуля зсуву  $G$  скловидного  $(Ag_3AsS_3)_{26,7}(As_2S_3)_{73,3}$  на частоті деформування 50 мГц.

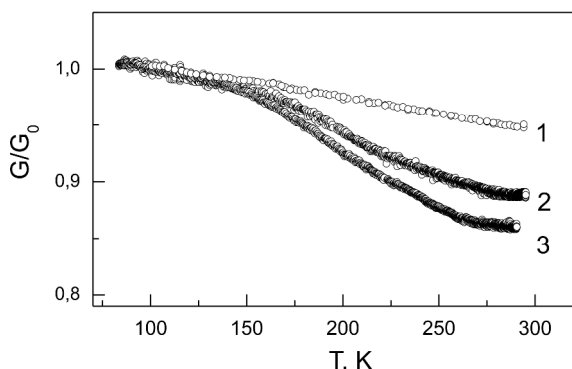
$As_2S_3$  такі максимуми відсутні і величина внутрішнього тертя в інтервалі температур 100 – 300 К практично не змінюється. При зростанні частоти деформування температури цих максимумів підвищуються [4]. У температурній області максимумів  $Q^{-1}$  спостерігається зменшення модуля зсуву зразків на величину  $\Delta G$ . Висота максимуму  $Q_m^{-1}$ , температура максимуму  $T_m$ , їх напівширина  $\Delta T_{1/2}$  залежать від хімічного складу. Для визначення  $T_m$  і  $Q_m^{-1}$  максимуми внутрішнього тертя досліджених зразків апроксимували поліномом 4 степеня. Похибка визначення температури  $T_m$  становила 2 К.

При зростанні температури за межами максимумів внутрішнього тертя відбувається лінійне зменшення модуля зсуву зразків. В температурній

області максимумів  $Q^{-1}(T)$  відбувається перехід від однієї лінійної залежності  $G(T) = G_0 - \frac{dG}{dT} \cdot \Delta T$  до іншої зі зміною параметрів  $G_0$  і  $\frac{dG}{dT}$ . Лінійне

зменшення  $G$  є закономірним: внаслідок ефекту теплового розширення скла пружність його структурного каркасу зменшується. В температурній області максимумів внутрішнього тертя спостерігається "стрибок вниз" модуля зсуву на величину  $\Delta G$ . Методика визначення  $\Delta G$  та характеристичних температур показана на рис. 4. Були визначені температури початку ( $T_1$ ) і кінця ( $T_2$ ) стрибка, а також точка перегину ( $T_{1/2}$ ). Шляхом апроксимації залежностей  $G(T)$  до температури  $T_{1/2}$

знаходили зміну модуля зсуву  $\Delta G$  при цій



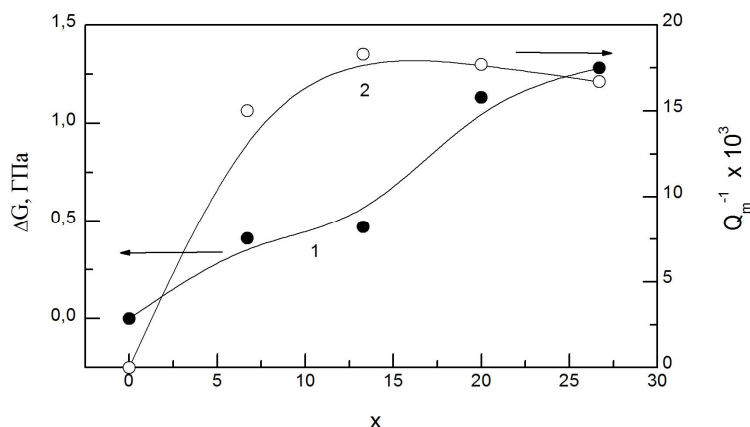
**Рис. 5.** Температурні залежності модуля зсуву стекел  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ . 1 -  $As_2S_3$ , 2 -  $(Ag_3AsS_3)_{6,7}(As_2S_3)_{93,3}$ , 3 -  $(Ag_3AsS_3)_{26,7}(As_2S_3)_{73,3}$ . на частоті 10 мГц.

температурі. Вказані параметри наведені у таблиці. Зменшення модуля зсуву у досліджених матеріалах на величину  $\Delta G$  у області максимуму внутрішнього тертя, а також підвищення  $T_m$  при зростанні частоти вказують на те, що дані особливості мають

релаксаційну природу [5]. По аналогії з халькогенідними стеклами  $As_xS(Se)_{100-x}$  [3] можна припустити, що в  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$  в інтервалі температур 100 – 300 К термічно активується низькотемпературний процес механічної релаксації, обумовлений релаксацією структури в областях локального розупорядкування.

З рис. 5 видно, що стрибки модуля  $\Delta G$  з'являються вже при невеликому вмісті  $Ag_3AsS_3$  в склоподібному  $As_2S_3$ . Термічна активація даного дисипативного процесу при  $x = 5$  спостерігається при температурі 140 К, а при  $x = 20$  - при 162 К. При переході від скловидного  $(Ag_3AsS_3)_{6,7}(As_2S_3)_{93,3}$  до  $(Ag_3AsS_3)_{26,7}(As_2S_3)_{73,3}$  стрибок модуля  $\Delta G$  зростає від 0,41 ГПа до 1,28 ГПа (при  $f = 50$  мГц).

При збільшенні вмісту  $Ag_3AsS_3$  в склоподібних композитах  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$  значення параметрів  $\Delta G$  і  $\Delta T_{1/2}$  підвищуються (рис. 6, таблиця 1). В області  $x = 13 - 20$  ат.%  $Ag_3AsS_3$  спостерігається сильне зростання цих параметрів, що може бути обумовлено різкою зміною у співвідношенні їх структурних елементів. Дослідження зміни модуля зсуву скла  $As_2S_3$  в інтервалі температур 100 – 300 К вказує на відсутність будь-яких особливостей на



**Рис. 6.** Концентраційні залежності стрибка модуля зсуву  $\Delta G$  і величини максимуму внутрішнього тертя  $Q_m^{-1}$  суперіонних стекел системи  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ .

**Таблиця 1**

Параметри релаксаційного процесу в суперіонних матеріалах системи  $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$

(f=50 мГц) Склад	$T_1$ , К	$T_2$ , К	$\Delta G$ , ГПа	$T_{1/2}$ , К	$\Delta T_{1/2}$ , К	$T_m$ , К	$Q_m^{-1} * 10^3$
$(Ag_3AsS_3)_{26,7}(As_2S_3)_{73,3}$	132	263	1.28	183	66	225	17
$(Ag_3AsS_3)_{20}(As_2S_3)_{80}$	148	269	1,13	206	60	165 ( $T_{m1}$ ) 245 ( $T_{m2}$ )	12 ( $T_{m1}$ ) 18 ( $T_{m2}$ )
$(Ag_3AsS_3)_{13,3}(As_2S_3)_{86,7}$	171	256	0,47	215	43	239	18
$(Ag_3AsS_3)_{6,7}(As_2S_3)_{93,3}$	172	241	0,41	207	35	237	17

(f=10 мГц) Склад	$T_1$ , К	$T_2$ , К	$\Delta G$ , ГПа	$T_{1/2}$ , К	$\Delta T_{1/2}$ , К	$T_m$ , К	$Q_m^{-1} * 10^3$
$(Ag_3AsS_3)_{26,7}(As_2S_3)_{73,3}$	147	261	1.02	196	57	216	15
$(Ag_3AsS_3)_{20}(As_2S_3)_{80}$	161	267	0,9	208	53	160 ( $T_{m1}$ ) 232 ( $T_{m2}$ )	9 ( $T_{m1}$ ) 15 ( $T_{m2}$ )
$(Ag_3AsS_3)_{13,3}(As_2S_3)_{86,7}$	167	260	0,75	210	47	215	15
$(Ag_3AsS_3)_{6,7}(As_2S_3)_{93,3}$	179	269	0,5	231	45	235	12

залежності  $G(T)$ : модуль зсуву  $\text{As}_2\text{S}_3$  лінійно зменшується. Тому можна припустити, що стрибки модуля ( $\Delta G$ ) у склоподібних матеріалах  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  обумовлені появою в них структурних елементів, відсутніх у стехіометричній сполуці  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Такими елементами можуть бути атоми  $\text{Ag}$  і атоми надлишкової  $\text{S}$  (у порівнянні з стехіометричною сполукою  $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

З рис. 3. видно, що аналогічні концентраційні зміни спостерігаються і на залежностях  $Q^{-1}(T)$ . У стехіометричній сполуці  $\text{As}_2\text{S}_3$  в інтервалі температур 100 – 300 К зміна внутрішнього тертя має вигляд слабо зростаючих фонових механічних втрат - при зростанні температури  $Q^{-1}$  майже не змінюється. При додаванні  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  на залежностях  $Q^{-1}(T)$  спостерігаються максимуми механічних втрат при температурі  $T_m$  і висотою  $Q_m^{-1}$ , тоді, як у склі  $\text{As}_2\text{S}_3$  такий максимум відсутній. Залежність висоти максимуму внутрішнього тертя від концентрації показана на рис.6 (кр. 2). Поява такого максимуму на залежності  $Q^{-1}(T)$  обумовлена резонансним поглинанням енергії зовнішнього механічного поля певними структурними одиницями (кінетичними частками), рухливість яких термічно активується в даному температурному діапазоні. Умовою виникнення максимуму на залежності  $Q^{-1}(T)$  є  $\omega\tau = 1$  ( $\omega = 2\pi f$ ,  $\omega$  - циклічна частота,  $f$  - частота деформування зразка). Час релаксації  $\tau$  таких частинок змінюється в залежності від температури за законом:  $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$ , де  $\tau_0$  і  $U$  - параметри релаксаційного процесу (граничний час релаксації і енергія активації, відповідно),  $k$  - постійна Больцмана.

Раніше було показано, що аналогічні процеси поглинання енергії зовнішнього механічного поля, виявлені в халькогенідних стеклах, обумовлені наявністю в їх структурі атомів з ненасиченими зв'язками [3, 6].

У досліджених матеріалах  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  додавання суперіонного провідника  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  до

структури  $\text{As}_2\text{S}_3$  призводить до порушення його стехіометрії і появи надлишкових атомів сірки, а також часткового руйнування структурних блоків  $\text{AsS}_{3/2}$ . Можна припустити, що в області концентрацій  $x = 7 - 13$  процеси релаксації обумовлені локальним розморожуванням рухливості структури поблизу атомів сірки з обірваними зв'язками. При  $x = 20 - 27$  в області  $T_m$  відбувається термічна активація рухливості структури в околі атомів срібла. Наявність зміни структурної одиниці, яка обумовлює дисипацію механічної енергії в досліджуваному температурному діапазоні у області концентрацій  $x = 7 - 13$  ат. %  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  корелює з дослідженнями електропровідності та теплових властивостей даних.

## Висновки

В результаті вимірювання внутрішнього тертя і модуля зсуву скловидних матеріалів у системі  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$  виявлено процес резонансного поглинання механічної енергії суперіонними провідниками у матриці скла. Експериментально показано, що параметри даного процесу механічної релаксації залежать від хімічного складу зразків і мають особливість у області концентрації 20 ат. %  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ . Їх зміна у даній області має пороговий характер і може бути пов'язана зі зміною структурної одиниці, яка обумовлює процес дисипації механічної енергії в інтервалі температур 170 – 250 К. Показано, що в області концентрацій  $x = 7 - 13$  ат. %  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  процеси дисипації можуть бути обумовлені локальним розморожуванням рухливості структури в околицях атомів сірки з обірваними зв'язками. При  $x = 20 - 27$  ат. %  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  причиною виникнення максимумів внутрішнього тертя і стрибкоподібного зменшення модуля зсуву може бути термічна активація рухливості структури в околі атомів срібла.

- [1] І.П. Студеняк, М. Крайнець. *Процеси розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита*. Говерла, Ужгород, 208 с. (2007).
- [2] В.С. Биланич. Процессы механической релаксации в стеклообразных сульфидах и селенидах мышьяка // *Автореф. канд. дис.*, УжГУ, Ужгород, 24 с. (1993).
- [3] В.С. Биланич, А.А. Горват. Высокотемпературный релаксационный переход в халькогенидах мышьяка. // *Физ. и хим. стекла*, **24**(6), сс. 825-829 (1998).
- [4] V.S. Bilanych, R.Y. Buchuk, I.I. Makauz, I.P. Studenyak. Internal friction in superionic materials of  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$  system. // *3<sup>rd</sup> Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems"* 26-27.XI.2010, Ukraine, Uzhgorod. 40 p. (2010).
- [5] *Механизмы релаксационных явлений в твердых телах*. /Под ред. В.С. Постникова, Каунаський політехнічний інститут, Каунас, 364 с. (1974).
- [6] В.С. Биланич, В.Б. Онищак, И.И. Макауз, В.М. Ризак. Внутреннее трение в стеклообразных полупроводниках системы Ge-As-Se. // *Физика твердого тела*, **52**(9), сс. 1698-1706 (2010).
- [7] P. Boolchand, W. J. Bresser. Mobile silver ions and glass formation in solid electrolytes. // *Nature*, **410**, pp. 1070-1073 (2001).
- [8] Е.А. Казакова, З.У. Борисова. Электропроводность стекол системы  $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ . // *Физика и химия стекла*, **6**(3), сс. 424-427 (1980).

- [9] M. Ribes, E. Bychkov, A. Pradel. Ion transport in chalcogenide glasses dynamics and structural studies.// *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 3(3), pp. 665-674 (2001).

V.S. Bilanych, R.Y. Buchuk, K.V. Skubenykh, I.I. Makauz, I.P. Studenyak

**Relaxation Processes in Silver Containing Superionic Composites  
in the System  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-As}_2\text{S}_3$**

*Uzhgorod National University 88000, Uzhgorod, Pidhorna str. 46, [vbilanych@gmail.com](mailto:vbilanych@gmail.com)*

The mechanical properties of glasses in the system  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{-As}_2\text{S}_3$  are investigated by method of internal friction. The internal friction and shear modulus of these materials were measured in the temperature range 100 – 300 K at frequencies of deformation of 10 – 50 mHz.. The maxima of internal friction of relaxation type are revealed. It is found, that the concentration change of parameters the process of mechanical relaxation of glasses  $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$  in the range 20 atm.%  $\text{Ag}_2\text{S}$  has a threshold character. It is shown, that this feature may be related to changes in the structural unit, which makes the process of dissipation of mechanical energy in the temperature range 100 – 300 K.

**Key words:** relaxation, superionic composites, internal friction.