ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 804-808

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 804-808

УДК 544.016+544.23+621.315.592

ISSN 1729-4428

О.Г. Миколайчук[1], М.В. Мороз[1], В.Ф. Орленко[2], Д.І. Олексин[2], В.М. Мороз[2]

T-x діаграма стану в областях формування скла системи Ag-Ge-S

[1] *Львівський національний університет ім. Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8а, Львів, 79005, Україна, E-mail:* riv018@i.ua
[2] *Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна 11, м. Рівне, 33000, Україна*

Досліджено рівноважний *T-x* простір сплавів системи Ag–Ge–S в областях формування скла. Прогнозується поділ області склоутворення в ділянці Ag_2S–GeS–GeS_2 на три частини за ознакою відмінностей у структурі скла.

Ключові слова: діаграма стану, склоподібний стан.

Стаття поступила до редакції 07.03.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Структурно-невпорядковані сплави системи Ag-Ge-S є важливим матеріалом для практичного використання. Тонкі аморфні плівки розрізу $Ag_x(Ge_{0,3}S_{0,7})_{100-x}$ із вмістом срібла 55 ÷ 65 ат. % оцінені перспективними для оптичного запису та збереження інформації [1,2]. Більш широкий спектр фізичних властивостей та область використання аморфних плівок системи розглянуто в [3]. Масивне скло складів частини концентраційного простору Ag_2S–GeS-GeS_2 (область склоутворень (I) [4,5]) по значеннях питомої електропровідності та чисел переносу катіонів срібла придатне для використання в ролі іоноселективних мембран в малогабаритних джерелах живлення [6,7]. Встановлені в [8-10] параметри температурно-частотної залежності електропровідності масивного скла складів розрізу xAg_2S-(1-x)GeS_2 для x=(0,3÷0,5) (область склоутворень (II)) вказують на можливість його використання в пристроях ЕОМ. Структура скла областей (I) та (II) вивчалась в [10-15].

Для одержання скла конкретного складу важливою є інформація про структуру рівноважного *T-x* простору в областях склоутворень. По системі Ag-Ge-S вона є неповною та суперечливою. Зокрема, в роботах [16-20] *T-x* простір системи вивчався вздовж розрізу Ag_2S-GeS_2, який характеризується як квазібінарний. Ізотермічний переріз системи при 830 К проведений в [21]. Структура *T-x* простору в частині складів Ag_2S-GeS_2-S описана в [22], а для всіх складів концентраційного трикутника системи в [23]. Роботи [16-23] добре узгоджуються по параметрах сполуки Ag_8GeS_6 в *T-x* просторі, проте, суттєво різняться інформацією про склади інших сполук, їх температурним інтервалом існування. Так, сполука Ag_2GeS_3 характеризується в [19] як нестійка при температурах більших за 800 К. Її твердофазний розпад вище 593 К встановлено в [23]. Проте, в роботі [20] плавлення Ag_2GeS_3 знайдено конгруентним, при 921 К, з температурним перетворенням при 579 К. Також встановлено утворення сполуки Ag_4GeS_4 при 1013 К по схемі взаємодії розплаву з Ag_8GeS_6. Інформація про утворення на розрізі Ag_2S-GeS_2 сполуки $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, близької за складом до Ag_4GeS_4, міститься в [2].

Розріз Ag-GeS_2 в [23] подано квазібінарним, з двома проміжними сполуками Ag_3GeS_2 та $AgGe_2S_4$. Ag_3GeS_2 утворюється при 698 К по перетектичній схемі взаємодії розплаву та срібла. $AgGe_2S_4$ плавиться конгруентно при 863 К. Квазібінарними названі також розрізи Ag-Ag_8GeS_6, Ag_8GeS_6-S, Ag_8GeS_6-$AgGe_2S_4$ та $AgGe_2S_4$-Ge. Це єдина робота де приводиться проекція поверхні ліквідусу на площину концентраційного трикутника системи Ag-Ge-S.

В нашій роботі наводяться результати експериментального вивчення структури рівноважного *T-x* простору в областях склоутворень (I) та (II). Проведено співставлення концентраційного простору цих областей з положенням структурних елементів проекції поверхні ліквідусу на ньому.

I. Технологічна сторона експерименту

Наважки для термічних і рентгенофазових досліджень виготовляли із розрахованої кількості срібла, германію та попередньо синтезованого матеріалу подвійних та потрійних сполук, взятих у порошкоподібному виді. Ретельно перемішані елементи та сполуки піддавали операціям

твердофазного синтезу та подальшого гомогенізуючого відпалу при температурах 650 ÷ 800 К протягом ~ 250 годин у вакуумованих до тиску ~1 Па кварцевих ампулах. За цих умов рівноважний стан в сплавах досягався після проведення 3 ÷ 5 операцій проміжного перетирання матеріалу. Структура Т-х простору досліджувалась дифференціально-термічним, рентгенофазовим та мікроструктурним методами аналізу. Маса сплавів для термічних досліджень складала 0,5 ÷ 1 г, швидкість їх нагріву (охолодження) – 5 ÷ 7 К/хв. Вміст домішок у досліджуваних матеріалах не перевищував 10-2 %. Похибка у визначенні температур структурних змін сплавів складала ± 5 К.

II. Результати та обговорення

Експериментальні роботи проведені із сплавами складів частини концентраційного трикутника

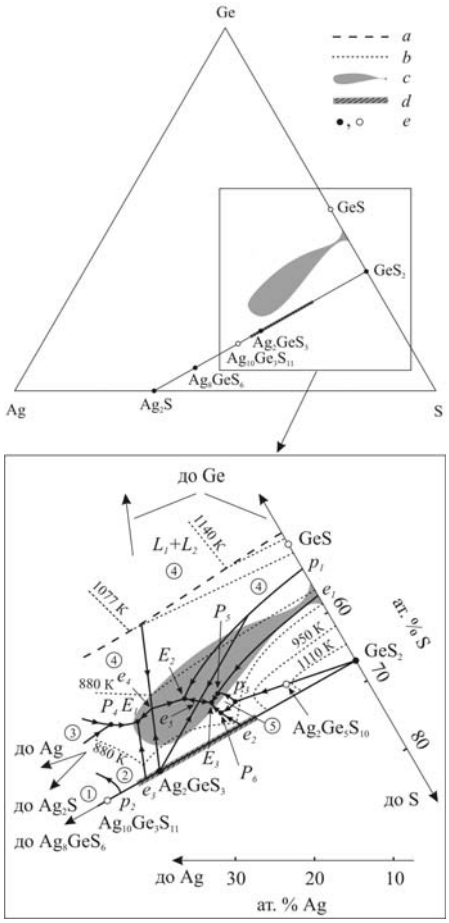

Рис. 1. Структурні елементи поверхні ліквідусу в областях формування скла системи Ag–Ge–S.
Позначення:
a – межа області розшарування сплавів в рідкій фазі, *b* – ізотерми поверхні ліквідусу, *c* – область склоутворень (I), *d* – область склоутворень (II), *e* – конгруентне та інконгруентне плавлення сполук.
1 – поле виділення сполуки Ag_8GeS_6, 2 – поле виділення сполуки $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, 3 – поле виділення срібла, 4 – поле виділення германію, 5 – поле виділення сполуки $Ag_2Ge_5S_{10}$.

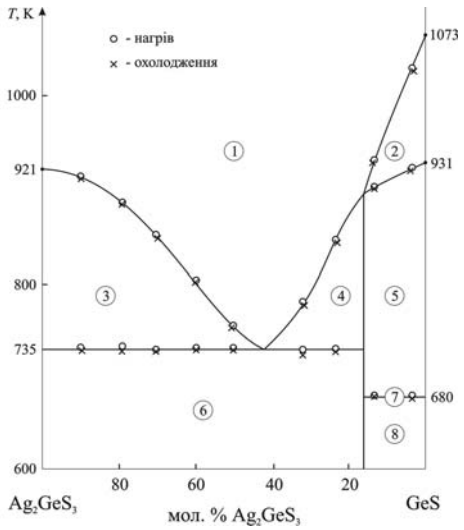

Рис. 2. Політермічний розріз Ag_2GeS_3–GeS.
Позначення:
1 – *L*, 2 – *L* + Ge, 3 – *L* + Ag_2GeS_3, 4 – *L* + GeS, 5 – *L* + Ge + GeS, 6 – Ag_2GeS_3 + GeS, 7 – *L* ↔ Ag_2GeS_3 + GeS + Ge, 8 – Ag_2GeS_3 + GeS + Ge.

системи Ag-Ge-S, обмеженої ізоконцентратою германію значенням ~ 55 ат. %, розрізами $Ag_{10}Ge_3S_{11}$-Ge, Ge-S та Ag_2S-GeS_2. Результати подаються у вигляді текстового опису фазових рівноваг, *T-x* діаграм стану політермічних розрізів Ag_2GeS_3-GeS та Ag-GeS_2 в частині 50 ÷ 100 мол. % GeS_2, проекції поверхні ліквідусу досліджуваної частини *T-x* простору системи Ag-Ge-S на площину концентраційного трикутника, таблиці безваріантних процесів на поверхні ліквідусу.

По *T-x* діаграмі стану розрізу Ag_2S-GeS_2, в частині 0 ÷ 65 мол. % Ag_2S, наші результати, в основному, співпадають з даними [20] з тією різницею, що при температурі 1014 К утворюється сполука складу $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ а не Ag_4GeS_4. На це вказує побудова Таммана для теплових ефектів в сплавах розрізу від поліморфного перетворення в сполуці Ag_8GeS_6.

На рис. 1 зображена проекція поверхні ліквідусу досліджуваної області сплавів на площину концентраційного трикутника системи Ag-Ge-S. Вона містить поля виділення срібла, германію, сполук GeS, GeS_2, Ag_8GeS_6, $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, Ag_2GeS_3, $Ag_2Ge_5S_{10}$, сукупність межових ліній та ліній двофазної кристалізації сплавів, 14 точок безваріантних процесів, 8 з яких є трифазними, а ще 6 – чотирифазними. Серед різноманіття названих структурних елементів поверхні ліквідусу необхідно виділити, як особливість, існування трьох точок потрійних евтектик E_1, E_2 та E_3, оскільки досліджувана ділянка концентраційного простору не перетинається квазібінарними розрізами. Розріз Ag_2GeS_3–Ge не є квазібінарним, оскільки напрям коннод області розшарування сплавів в полі виділення германію не співпадає з напрямком розрізу. Проте, частина сплавів цього розрізу кристалізується по евтектичній схемі, наслідком чого є чотирифазні процеси в точках E_1 та E_2. Ag_2GeS_3-

GeS (рис. 2) є політермічним розрізом системи по причині інконгруентного типу плавлення GeS. Цей розріз має ту особливість, що його перетинає межова лінія полів виділення германію та моносульфіду германію (лінія між точками p_1 та E_2). Наслідком саме такого перитектичного процесу розчинення германію та утворення моносульфіду германію є кристалізація частини сплавів розрізу по евтектичній схемі. В подальшому це викликає появу чотирифазних процесів в точках E_2 та E_3. Розріз Ag-GeS_2 не є квазібінарним, на що вказує *T-x* діаграма стану сплавів в частині 50 ÷ 100 мол. % GeS_2, приведена на рис. 3. При температурі 868 К, шляхом взаємодії розплаву з кристалами дисульфіду германію утворюється триелементна сполука, склад якої у вигляді $Ag_2Ge_5S_{10}$ встановлено за побудовою Таммана. На поверхні ліквідусу лініями двофазних виділень між точками E_3, P_5, p_3, P_6 охоплене поле виділення цієї сполуки.

В роботах [4,5] має місце розбіжність по складу області формування скла, пов'язане, ймовірно, з відмінностями в технологічному процесі одержання скла. На рис. 1 зображена область (I), взята нами із роботи [5] з попереднім перерахуванням складів її сплавів з площини концентраційного трикутника Ag_2S-GeS-GeS_2 на площину концентраційного трикутника Ag-Ge-S. Зазначена область охоплює на проекції поверхні ліквідуса частину межової лінії p_1E_2, значну частину ліній двофазних виділень, точки трифазних безваріантних процесів розрізів Ag_2GeS_3-Ge, Ag_2GeS_3-GeS, чотирифазний безваріантний процес в точці P_5, а також три точки потрійних евтектик. Склоподібні сплави області (II) з інтервалу концентрацій 0 ÷ 30 мол. % Ag_2S (~ 0 ÷ 20 ат. % Ag) отримуються лише при швидкостях охолодження розплавів ~ 30 К/с. Структурно-невпорядковані сплави розрізу Ag_2S-GeS_2 з інтервалу концентрацій 30 ÷ 55 мол. % Ag_2S (~ 20 ÷ 37 ат. % Ag) отримуються при значно менших швидкостях охолодження. Така особливість може бути пояснена формуванням в цій частині розрізу евтектичних сплавів e_2 та e_3.

Наведені на рис. 1 області склоутворень (I) та (II) та структурні елементи проекції поверхні ліквідусу на площину концентраційного трикутника системи Ag-Ge-S підтверджують відоме з літератури положення, що переплетення в розплавах структурних одиниць склоформуючої сполуки (в досліджуваній системі це GeS_2) із структурними одиницями інших сполук (GeS, $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, Ag_2GeS_3, $Ag_2Ge_5S_{10}$) в місцях сумісного їх виділення суттєво підвищує в'язкість розплавів. Це виступає основною причиною формування скла при гартуванні таких розплавів. Інформація, отримана від співставлень положень структурних елементів поверхні ліквідусу з положенням областей формування скла в площині концентраційного трикутника, є важливою при

Таблиця

Зміст безваріантних процесів на поверхні ліквідусу системи Ag–Ge–S в областях формування скла

№ п./п.	Символ	Зміст процесу	Склад, ат. % (±0.5 ат. %)			Т-ра процесу, К
			Ag	Ge	S	
1	e_1	$L \leftrightarrow GeS + GeS_2$	-	42.5	57.5	870
2	e_2	$L \leftrightarrow Ag_2GeS_3 + GeS_2$	26	22	52	900
3	e_3	$L \leftrightarrow Ag_{10}Ge_3S_{11} + Ag_2GeS_3$	35.5	15.5	49	910
4	e_4	$L \leftrightarrow Ag_2GeS_3 + Ge$	29	26	45	755
5	e_5	$L \leftrightarrow Ag_2GeS_3 + GeS$	23	27	50	735
6	p_1	$L + Ge \leftrightarrow GeS$	-	47	53	931
7	p_2	$L + \alpha\text{-}Ag_8GeS_6 \leftrightarrow Ag_{10}Ge_3S_{11}$	39	14	47	1014
8	p_3	$L + GeS_2 \leftrightarrow Ag_2Ge_5S_{10}$	12	29.5	58.5	868
9	P_4	$L + Ag \leftrightarrow Ag_{10}Ge_3S_{11} + Ge$	36	22	42	845
10	P_5	$L + GeS_2 \leftrightarrow GeS + Ag_2Ge_5S_{10}$	21	27	52	765
11	P_6	$L + GeS_2 \leftrightarrow Ag_2GeS_3 + Ag_2Ge_5S_{10}$	22.5	24.5	53	753
12	E_1	$L \leftrightarrow Ag_{10}Ge_3S_{11} + Ag_2GeS_3 + Ge$	33	23	44	737
13	E_2	$L \leftrightarrow Ag_2GeS_3 + GeS + Ge$	26	26.5	47.5	680
14	E_3	$L \leftrightarrow Ag_2GeS_3 + GeS + Ag_2Ge_5S_{10}$	22.5	26	51.5	718

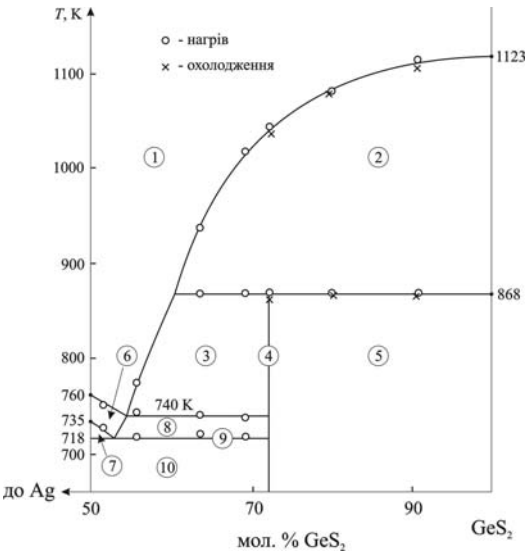

Рис. 3. Політермічний розріз Ag–GeS_2 в частині $Ag_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$–GeS_2.
Позначення:
1 – *L*; 2 – *L* + GeS_2; 3 – *L* + $Ag_2Ge_5S_{10}$; 4 – $Ag_2Ge_5S_{10}$; 5 – $Ag_2Ge_5S_{10}$ + GeS_2; 6 – *L* + Ag_2GeS_3; 7 – *L* + Ag_2GeS_3 + GeS; 8 – *L* + Ag_2GeS_3 + $Ag_2Ge_5S_{10}$; 9 – *L* ↔ Ag_2GeS_3 + $Ag_2Ge_5S_{10}$ + GeS; 10 – Ag_2GeS_3 + $Ag_2Ge_5S_{10}$ + GeS.

виборі складу та режимів синтезу скла для подальших його досліджень, а також для пошукових робіт по визначенню областей формування скла в більш складних системах.

III. Висновки

Методами фізико-хімічного аналізу досліджено *T-x* простір системи Ag-Ge-S в областях формування скла. Структурні елементи поверхні ліквідусу, згруповані у трьох точках потрійних евтектик, в проекції на площину концентраційного трикутника системи Ag-Ge-S ділять область склоутворення (I) на три частини. Виходячи з уявлень про відмінність у наборах структурних одиниць розплавів потрійних евтектик прогнозується відмінність фізичних властивостей скла зазначених частин області (I). Встановлено існування сполуки складу $Ag_2Ge_5S_{10}$.

Миколайчик О.Г. – канд. фіз.-мат. наук, професор кафедри фізики металів;
Мороз М.В. – аспірант кафедри фізики металів;
Орленко В.Ф. – канд. фіз.-мат. наук, доцент, зав. кафедри фізики;
Олексин Д.І. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики;
Мороз В.М. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики.

[1] T. Kawaguchi, S.Maruno. Optical, electrical and structural properties of amorphous Ag-Ge-S and Ag-Ge-Se films and comparison of photoinduced and thermally induced phenomena of both system // *J. Appl. Phys.*, **79**, pp. 9096-9104 (1996).
[2] T. Kawaguchi. Photoinduced surface deposition of Ag on Ag-rich Ag–Ge–S films: optimal Ag content and film thickness for applications in optical recording devices // *Appl. Phys. Lett.*, **72**(2), pp. 161-163 (1998).
[3] M. Kozicki, M. Mitkova. Mass transport in chalcogenide electrolyte films-materials and applications // *J. Non-Cryst. Solids*, **352**(6-7), pp. 567-577 (2006).
[4] Y. Kawamoto, N. Nagura, S. Tsuchihashi. Properties of Ag-containing sulfide glasses // *J. Amer. Ceram. Soc.*, **56**(5), pp. 289-290 (1973).
[5] A. Feltz, D. Linke B. Voigt. Chalcogenidglaser als infrarotdurchlassige optische medien // *Zeitschift fur Chemie*, **20**(3), pp. 81-89 (1980).
[6] Y. Kawamoto, N. Nagura, S. Tsuchihashi. Dc conductivity of Ge-S-Ag and As-S-Ag glasses // *J. Amer. Ceram. Soc.,* **57**(11), pp. 489-491 (1974).
[7] Y. Kawamoto, M. Nishida. Ionic conduction in As_2S_3-Ag_2S, GeS_2-GeS-Ag_2S and P_2S_5-Ag_2S glasses // *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, pp. 393-404 (1976).
[8] E. Robinel, B. Carette, M. Ribes. Silver sulfide based glasses (I): glass forming regions structure and ionic conduction of glasses in GeS_2-Ag_2S and GeS_2-Ag_2S-AgI systems // *J. Non-Cryst. Solids*, **57**(1) pp. 49-58 (1983).
[9] F. Salam, Sh. Soulayman, J. Giuntini, J. Zanchetta. Frequency-dependent ionic conductivity in $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ glasses // *Solid State Ionics*, **83**(3-4), pp. 235-243 (1996).
[10] 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).
[11] A. Ibanez, P. Armand, E. Philippot, H. Dexpert. Structural study of GeS_2–Ag_2S glassy system by silver K-edge EXAFS experiments made at room and low temperature // *Solid State Ionics*, **59**(1-2), pp. 157-165 (1993).
[12] J. Lee, A. Owens, A. Pradel et al. Structure determination of Ag-Ge-S glasses using neutron diffraction // *Phys. Rev. B.*, **54**(6), pp. 3895-3909 (1996).
[13] P. Armand, A. Ibanez, J. Tonnerre et al. Structural characterization of Ag_2GeS_3 glass by anomalous wide-angle X-ray scattering // *Phys. Rev. B.*, **56**(17), pp. 10852-10859 (1997).
[14] L. Cervinka, L. Tichy, J. Bergerova. X-ray analysis the structure of Ge–S–Ag glasses // *J. Non.-Cryst. Solids*, **232-234**, pp. 335-340 (1998).

[15] G. Saffarini. Experimental studies on Ge–S–Ag glasses // *Physica Status Solidi (A)*, **170**(1), pp. 23-28 (1998).
[16] L. Cambi, M. Elli. Sui sulfogermanati: argirodite sintetica // *Rend. Sc. fis. mat. e nat.*, **30**, pp. 11-15 (1961).
[17] O. Gorochov. Les composes Ag_8MX_6 avec M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te // *C. r. Acad. Sci. Ser. C.*, **264**(26), pp. 2153-2155 (1967).
[18] O. Gorochov. Les composes Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te) // *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, pp. 2263-2275 (1968).
[19] A. Nagel, K.-J. Range. Verbindungsbildung im System Ag_2S-GeS_2-AgI // *Z. Naturforsch.*, **33b**, pp. 1461-1464 (1978).
[20] О.П. Кохан. Взаємодія в системах Ag_2X–$B^{IV}X_2$ (B^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук. Автореф. дис. … канд. хім. наук. Ужгород. 21 с. (1996).
[21] G.H. Moh. Experimental and Descriptive Ore Mineralogy. The Ag-Sn-S system. The Ag-Ge-S system // *N. Jb. Miner. Abh.*, **128**(2), pp. 146-152 (1976).
[22] З.Ю. Салаева, А.А. Мовсун-заде, А.И. Багиров, А.С. Скоропанов. Тройная система Ag_2S-GeS_2-S // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.*, **33**(5), сс. 1262-1267 (1988).
[23] А.А. Мовсун-Заде, З.Ю. Салаева, М.Р. Аллазов. Тройная система Ag-Ge-S // *Ж. неорган. химии*, **34**(9), сс. 2324-2330 (1989).

O.G. Mykolajchuk[1], M.V. Moroz[1], V.F. Orlenko[2], D.I. Oleksyn[2], V.M. Moroz[2]

T-x phase Diagram in Glass Formation Regions of the Ag-Ge-S System

[1] *Ivan Franko National University, 8a, Kyryla and Mefodiya Str., L'viv, 79005*
[2] *National University of Water Management and Nature Resources Use, 11, Soborna Str., Rivne, 33000 E-mail: riv018@i.ua*

T-x equilibrium space of alloys of the Ag-Ge-S system in glass formation regions was investigated. The existence of three parts in glass formation region of Ag_2S-GeS-GeS_2 is suggested.