

# Estudio de aleaciones amorfas $(\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75})_{100-x}\text{Ag}_x$

A. Ureña, M. Mirandou, A. Piarristeguy, M. Fontana, M. Bormioli, B. Arcondo,

Laboratorio de Sólidos Amorfos, Depto. de Física,  
Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.  
Paseo Colon 850, (1063) Buenos Aires.  
*e-mail: vidrios@tron.fi.uba.ar*

M. El Souaidi y M. T. Clavaguera-Mora

Grupo de Física de Materials I, Departament de Física,  
Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra.

El estudio de los sistemas conductores iónicos despierta gran interés debido a sus aplicaciones en electrolitos sólidos. En este campo, los materiales amorfos presentan importantes ventajas sobre sus equivalentes cristalinos: mayores conductividades, su condición de isotropos, la ausencia de borde de grano, etc.

En este trabajo se estudiaron aleaciones amorfas de composiciones  $(\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75})_{100-x}\text{Ag}_x$  con  $x = 15$  y  $25$  % atómico. En este sistema  $\text{Ag}^+$  es el ion conductor. El rango de amorfización para enfriados rápidos desde el líquido está acotado entre los valores  $0 < x < 30$  % atómico.

Las aleaciones fueron caracterizadas por difracción de rayos x, calorimetría diferencial de barrido (DSC), medidas de conductividad y microscopía óptica. Se analiza como se modifican las propiedades con la concentración de Ag. Se realizaron diversos tratamientos térmicos y se caracterizan los productos resultantes.

De las observaciones de DSC se detectó una transición vítrea en el entorno de 500 K y dos principales picos de cristalización. Estos picos están asociados a la cristalización de las fases cristalinas estables  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  y  $\text{GeSe}_2$ .

The study of the superionic systems has increased in recent years because of the applications of these materials in solid electrolytes. In this field, the amorphous materials present important advantages over the crystalline solids: a larger conductivity, the condition of isotropy, the absence of grain boundaries.

In this work, the amorphous alloys of compositions  $(\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75})_{100-x}\text{Ag}_x$  with  $x=15$  and  $25$  atomic % have been studied. In this system,  $\text{Ag}^+$  is the conductive ion.

Amorphous samples have been obtained by rapidly quenching from the liquid in a composition range  $0 < x < 30$  atomic %.

The alloys have been characterised by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC), measurements of electrical conductivity and optical microscopy. The changes of the properties with the concentration of Ag are analysed. Several isothermal experiments were realised and the resultant products were characterized.

The glass temperatures about 500 K and two principal crystallisation peaks were detected in both samples by DSC. These peaks are associated with the crystallisation of the crystalline stable phases  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  and  $\text{GeSe}_2$ .

## I INTRODUCCION

Los altos valores medidos de conductividad iónica de ciertos vidrios provoca que estos materiales sean considerados como muy interesantes para aplicaciones como electrolitos sólidos, así como para la investigación básica de fenómenos de transporte de iones en medios desordenados.

En este trabajo se estudia el sistema amorfo conductor iónico: Ag-Ge-Se. En este material, los fenómenos de transporte eléctricos están vinculados con la conducción de iones  $\text{Ag}^+$ .

Borisova et al [1] obtuvieron materiales amorfos de composiciones  $(\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75})_{100-x}\text{Ag}_x$  para  $x < 30$  % atómico.

El diagrama de fases de equilibrio estable de este sistema ternario se encuentra

estudiado [2]. En la zona de interés existe un triángulo de compatibilidad formado por las fases cristalinas: Se,  $\text{Se}_2\text{Ge}$  y la fase ternaria  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . Los compuestos  $\text{Se}_2\text{Ge}$  y  $\text{Ag}_2\text{Se}$  forman un diagrama pseudobinario, que tiene al compuesto ternario  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  como fase de fusión congruente. También existe un punto eutéctico formado por este compuesto ternario y  $\text{Se}_2\text{Ge}$ .

En este trabajo se estudiarán las propiedades de las aleaciones con composición  $x = 15$  y  $25\%$  atómico. Teniendo en vista su aplicación a la construcción de dispositivos, pondremos especial atención a la estabilidad de su estructura como función de la temperatura, así como a la medición de la conductividad. Se correlacionará con el principal parámetro, el contenido de Ag de las aleaciones.

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los elementos (con pureza 3N para la Ag y 4N para el Se y el Ge) en la proporción estequiométrica elegida ( $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75} + 15\% \text{Ag}$  y  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75} + 25\% \text{Ag}$ ) fueron colocados en una ampolla de cuarzo que se evacuó hasta un vacío de  $4.10^{-5}$  mbar. Los materiales fueron fundidos durante siete horas a  $900^\circ\text{C}$  y luego sometidos a un enfriado rápido arrojando la ampolla en un baño de agua-hielo.

La evolución térmica de las muestras enfriadas rápidamente se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido bajo atmósfera dinámica de Ar, utilizando un Calorímetro Diferencial DSC7 - Perkin Elmer. Se efectuaron calentamientos a velocidad constante (5, 10, 20, 40 y 80 K/min) desde 330 K a 770 K en ambas muestras. Por otro lado, estas muestras también fueron tratadas mediante recocidos isotérmicos de 1 hora a 573 y 673 K en un horno de resistencia.

Se realizaron espectros de difracción de rayos X (RX) a todas las muestras con difractómetros  $\theta - \theta$  y  $\theta - 2\theta$  con radiación  $\text{K}\alpha(\text{Mo})$  y  $\text{K}\alpha(\text{Cu})$ , y monocromador de grafito. También se realizó un estudio de metalografía a las muestras tratadas isotérmicamente.

Se estudió la evolución de la conductividad eléctrica del material amorfo a potencial constante y temperatura ambiente. Para ello se prepararon probetas en forma de paralelepípedo de aproximadamente  $4 \times 4 \times 2,3 \text{ mm}^3$ . Se evaporaron al vacío contactos de Au sobre dos de sus caras.

## III RESULTADOS

Las muestras, luego del enfriado rápido presentaban un color gris oscuro brillante y eran de textura quebradiza.

La ausencia de picos cristalinos que se observa en los espectros de rayos X de la Fig. 1 corrobora la característica amorfa de las muestras enfriadas rápidamente.

En la fig.2 se muestran las curvas de DSC de ambas muestras para una velocidad de calentamiento de 40 K/min.

Como se puede observar en estos barridos calorimétricos, ambas aleaciones presentan una meseta endotérmica característica de la transición vítrea y dos zonas principales de cristalización. Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) resultan semejantes para ambas muestras. Los valores de  $T_g$  y la variación de capacidad calorífica en la transición vítrea ( $\Delta C_p$ ) para los barridos de 40 K/min. se reportan en la Tabla I.

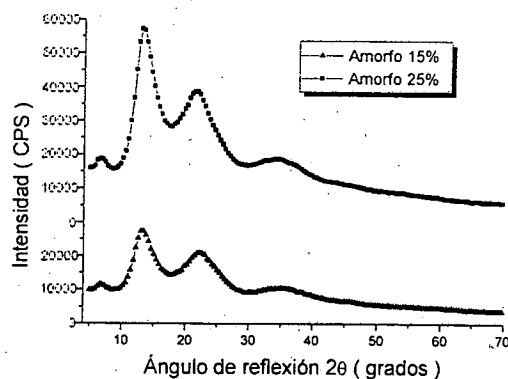


Fig.1. Espectros de difracción de rayos X con radiación  $\text{K}\alpha(\text{Mo})$  para las muestras enfriadas rápidamente

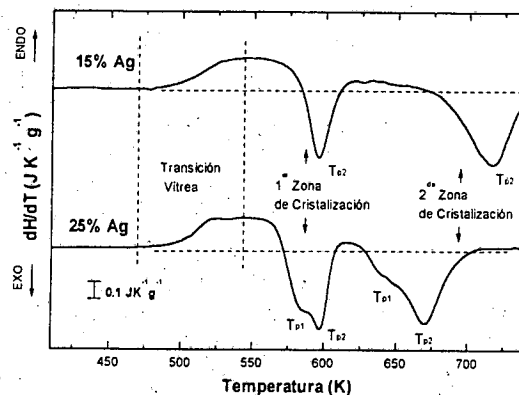


Fig.2: Curvas de DSC de las muestras de 15% y 25% de Ag para una velocidad de barrido de 40 K/min.

Tabla I: Datos calorimétricos:  $T(K)$ ,  $\Delta C_p(J/Kg)$ ,  $\Delta H_{12}(J/g)$ ,  $E_a(KJ/mol)$

Aleación		$(Ge_{25}Se_{75})_{85}Ag_{15}$	$(Ge_{25}Se_{75})_{75}Ag_{25}$
Trans. Vitrea	$T_g$	$508 \pm 3$	$508 \pm 3$
	$\Delta C_p$	0.19	0.13
Primer zona de cristaliz.	$T_{p1}$	-	$584 \pm 2$
	$T_{p2}$	$589 \pm 2$	$598 \pm 2$
	$\Delta H_{1-2}$	$8 \pm 1$	$15 \pm 1$
	$E_{a1}$	-	$130 \pm 17$
	$E_{a2}$	$306 \pm 4$	$118 \pm 14$
Segunda zona de cristaliz.	$T_{p1}$	-	$637 \pm 2$
	$T_{p2}$	$684 \pm 2$	$669 \pm 2$
	$E_{a2}$	$163 \pm 12$	$132 \pm 8$

En la primera zona de cristalización la muestra de 15% de Ag parece involucrar un único proceso, mientras que en la muestra de 25% parecen ser dos, siendo el segundo de mayor entalpía de transformación que el primero. Sin embargo, los espectros de difracción de RX (fig.3) realizados después de la primera zona de cristalización solo muestran la aparición del compuesto ternario  $Ag_8GeSe_6$ , tanto en la muestra de 15% como en la de 25% de Ag. Las temperaturas de pico ( $T_p$ ), la variación de entalpía de los procesos ( $\Delta H_{12}$ ) y las energías de activación ( $E_a$ ) de cada proceso calculadas mediante el método de Kissinger [3] se reportan en la Tabla I. Es importante destacar que, para la primera zona de cristalización,  $E_a$  de la muestra con  $x=15\%$  es casi tres veces mayor que la correspondiente a la muestra con  $x=25\%$ . Considerando que en ambas muestras cristaliza sólo la fase  $Ag_8GeSe_6$ , rica en Ag, resulta claro que este compuesto aparezca más fácilmente en la muestra con mayor contenido de Ag.

La segunda zona de cristalización de la muestra de 25% de Ag se ve desplazada a temperaturas menores en comparación con la muestra de 15%. En ambas muestras parece ocurrir la superposición de más de un proceso. Los espectros de RX realizados después de la segunda zona de cristalización (fig.3) indican la presencia del compuesto ternario y del  $GeSe_2$ . En el límite de detección de la técnica, cabe la posibilidad de que la fase Se también esté presente. En la Tabla I se dan los valores de  $T_p$  y la  $E_a$  calculada mediante el método de Kissinger del proceso de mayor entalpía.

En la figura 4 se muestran los difractogramas de RX realizados luego de los recocidos durante una hora a 573 y 673K. En

todos los espectros se detectan las fases cristalinas  $Ag_8GeSe_6$  y  $GeSe_2$ . El estudio metalográfico realizado muestra dos fases claramente diferenciadas.

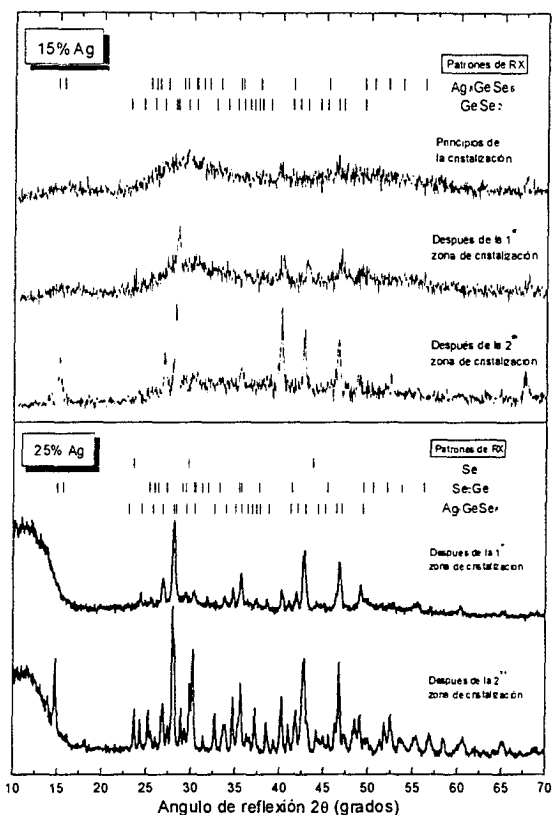


Figura 3. Espectros de difracción de rayos X ( $K\alpha$  de Cu) de las muestras de 15% Ag y 25% Ag después de la primera y de la segunda zonas de cristalización.

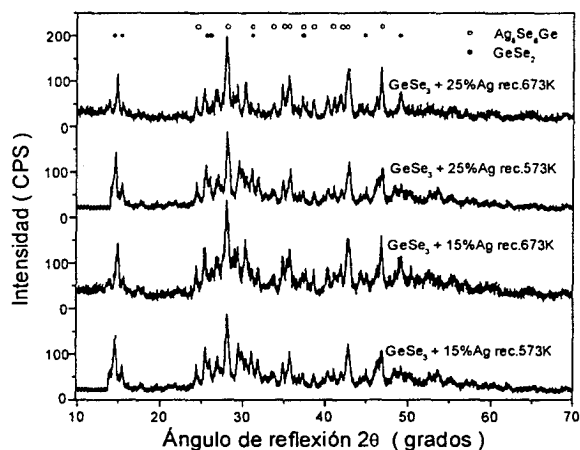


Fig.4. Espectros de difracción de rayos X con radiación  $K\alpha$  de cobre para los recocidos a 573K y 673K de las muestras de composiciones  $(Ge_{25}Se_{75})_{85}+15\%Ag$  y  $(Ge_{25}Se_{75})_{75}+25\%Ag$ . Se indican las principales líneas de las fases detectadas.

### Conductividad eléctrica:

En primer lugar se verificó que el tipo de contacto metal(Au)-material era óhmico.

Como es de suponer, debido a los efectos superpuestos de campo eléctrico y gradiente de concentración, cuando se mantiene constante la tensión aplicada sobre un electrolito sólido la corriente eléctrica evoluciona en el tiempo.

En la figura 5 se muestra la evolución temporal de la corriente cuando se conecta el material (con  $x=15\%$ ) a una tensión de 5 V. En este caso, se observa que la corriente se mantiene constante por unos 4,5 seg. y luego decae al 37% de su valor máximo a los 8 seg y a menos del 10% después de 12 seg. En el caso de la muestra con 25% de Ag, la corriente se mantiene constante aproximadamente 10 seg. y decae por debajo del 10% a los 20 seg. La conductividad iónica  $\sigma_i^{DC}$  del material se calcula a partir de los valores de corriente máxima, obteniéndose:

$$\sigma_i^{DC}(15\%) = 3,26 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1} (\rho \approx 30,626 \text{ k}\Omega\text{cm})$$
$$\sigma_i^{DC}(25\%) = 6,35 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1} (\rho \approx 15,734 \text{ k}\Omega\text{cm})$$

El material presenta entonces una conducción iónica moderada y se observa una variación de aproximadamente 100 % al pasar de 15% a 25% de Ag.

También se determinó la conductividad del material debido al transporte de electrones  $\sigma_e$ , esto es cuando la corriente (figura 5) alcanza un valor límite, se obtienen:

$$\sigma_e(15\%) = 9,91 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$$
$$\sigma_e(25\%) = 6,35 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$$

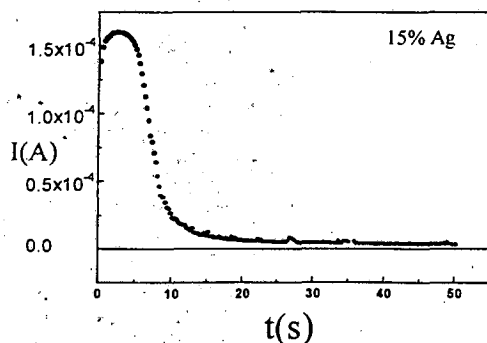


Fig.5. Evolución temporal de la corriente cuando se aplica sobre el material una tensión de continua de 5 V obtenido para la composición  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}+15\%\text{Ag}$ .

## IV CONCLUSIONES

Se corroboró que el sistema ternario Ge-Se-Ag es buen formador de amorfos para las composiciones estudiadas.

Las temperaturas de transición vítrea y de cristalización no parecen depender fuertemente con el contenido de Ag, aunque si la energía de activación involucrada en los procesos de la primera zona de cristalización.

La variación temporal de la corriente a potencial constante indica un cambio en el flujo de portadores, debido a los efectos superpuestos de campo eléctrico y gradiente de concentraciones, demostrando que la conducción es esencialmente iónica.

A temperatura ambiente la conductividad iónica es moderada. Se observa un incremento de la conducción iónica con el aumento de la concentración de Ag. Por otro lado, la conductividad electrónica a 5 V es casi dos ordenes menor que la debida a iones.

**Agradecimientos:** Se agradece al Dr. Adrián Faigón del depto. de Física de la Facultad de Ingeniería (UBA) por su colaboración para la realización de las medidas de conductividad.

## V REFERENCIAS

1. Z.U. Borisova, T.S. Rykova, E.Yu. Turkina and A.R. Tabolin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* 20 (1984) 1796.
2. A. Prince, *Alloy phase equilibria*. Elsevier Publishing Company (1966). Cap 8
3. H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.
4. F. M. Ernsberger, *J. Non-Cryst. Solids* 87 (1986) 408.
5. R.J. Dejus, S. Susman, K.J. Volin, D.G. Montague and D.L. Price, *J. Non-Cryst. Solids* 143 (1992) 162-180.