

Doporučení školitele disertační práce

Autor disertační práce: ing. Štěpán Stehlík

Název disertační práce: SYNTÉZA A ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI OBJEMOVÝCH CHALKOGENIDOVÝCH SKEL OBSAHUJÍCÍCH STŘÍBRO

Předkládaná disertační práce se zabývá problematikou přípravy objemových vzorků chalkogenidových skel obsahujících stříbro (případně halogenidy stříbra) a jejich potenciální aplikací jako iontových vodičů.

V rámci této práce byly přímou syntézou z prvků či sloučenin v evakuovaných křemenných ampulích připraveny vzorky objemových skel v obecném systému $Ag_x(As_{0,33}Ch_{0,67})_{100-x}$, kde Ch = S, Se, a Te, konkrétně byly studovány tyto systémy: $Ag_x(As_{0,33}S_{0,67})_{100-x}$, $Ag_x(As_{0,33}S_{0,335}Se_{0,335})_{100-x}$, $Ag_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{100-x}$ a $Ag_x(As_{0,33}Se_{0,335}Te_{0,335})_{100-x}$. Dále byly připraveny některá chalkohalogenidová skla v systému $Ga_2S_3 - GeS_2 - AgX$ (X = Cl, Br, I), konkrétně $(100-2x)GeS_2-xGa_2S_3-xAgI$ (x = 15, 20, 25, 30 at.% Ag) a $60GeS_2-20Ga_2S_3-20AgX$ (X = Cl, Br a I). Amorfni stav všech připravených vzorků byl ověřován rentgenovou difrakční analýzou a jejich mikroskopická homogenita skenovacím elektronovým mikroskopem. Teplota skelné transformace byla určována modulovanou diferenční skenovací kalorimetrií, struktura byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Elektrické vlastnosti připravených skel byly studovány impedanční spektroskopii a potenciostatickou chronoamperometrií.

V systému $Ag_x(As_{0,33}S_{0,67})_{100-x}$ byla pomocí SEM analýzy odhalena fázová separace na mikroskopické úrovni v rozmezí 0,5 – 20 at.% Ag. Rentgenovou fluorescenční analýzou bylo určeno přibližné složení obou fází. Fáze s nižším obsahem stříbra se v elektronovém mikroskopu (režim zpětně odražených elektronů) jevila jako tmavá, koncentrace stříbra dosahovala přibližně 3 at.% Ag. Fáze s vyšší koncentrací stříbra, která se v elektronovém mikroskopu jevila jako světlá, obsahovala přibližně 25 at.% Ag a celkovým složením se blížila stechiometrickému $AgAsS_2$. Výsledky z elektronové mikroskopie a rentgenové fluorescenční analýzy naznačily blízké složení fází v separovaných vzorcích s různou koncentrací stříbra. Domény fází měly kulový tvar, do 8 at.% Ag byla spojitá stříbrem chudá fáze a objemová perkolace fází nastala při 8 at.% Ag, kdy se spojitou stala stříbrem bohatší fáze. Tento jev byl doprovázen skokovou změnou vodivosti, vzorky v koncentračním rozsahu 0 – 8 at.% Ag nebylo možno změřit z důvodu příliš malé vodivosti stříbrem chudé fáze. Vzorky s koncentrací stříbra nad 8 at.% Ag již byly bez problémů měřitelné. Bylo zjištěno, že vodivost v rozsahu 8 – 20 at.% Ag roste přibližně lineárně, což naznačuje, že se nemění složení vodivé stříbrem bohaté fáze, ale pouze její objemový zlomek. V korelaci s tím jsou i poměrně blízké hodnoty aktivačních energií a polarizačních frekvencí v separovaných sklech v rozsahu 8 – 20 at.% Ag. V oblasti homogenních skel (22 – 26 at.% Ag) rostla vodivost exponenciálně, což je v souladu s teorií. Potenciostatickou chronoamperometrií bylo zjištěno, že skla s koncentrací stříbra nad 8 at.% Ag jsou téměř výhradně iontovými vodiči s velmi malým příspěvkem zbytkové elektronové (děrové) vodivosti. Příspěvek elektronové (děrové) vodivosti klesal s rostoucí koncentrací stříbra hlavně díky rostoucí iontové vodivosti. Je zajímavé, že ačkoliv skla v tomto systému jsou téměř makroskopicky separována, na MDSC křivkách se objevila vždy jen jedna teplota

skelné transformace. Je tedy evidentní, že odmísené fáze mají velmi blízké teploty skelných přechodů.

Systém $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,335}\text{Se}_{0,335})_{100-x}$ měl s předchozím systémem řadu shodných rysů. Skla v tomto systému jsou také fázově separována na stříbrem bohatší a stříbrem chudší fázi v pravděpodobně poněkud užším koncentračním rozmezí 4 – 18 at.% Ag. Výsledky složení fází v tomto systému bohužel nejsou tak jednoznačné, hlavně kvůli menším rozměrům domén a komplexní struktuře odmísených fází. V tomto systému se již podařilo detekovat dvojitou teplotu skelné transformace u vzorků s dostatečnými objemovými zlomky obou fází. Teploty skelných transformací zůstaly velmi blízké v rozsahu fázové separace, detekovatelné MDSC, což naznačuje, že složení fází se pravděpodobně téměř nemění a mění se jen jejich objemový zlomek. Fázi s nižší T_g přitom odpovídá stříbrem bohatší fáze a naopak. Průběh elektrické vodivosti s rostoucí koncentrací stříbra byl také velmi podobný jako v systému $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$. Vzorky s koncentrací stříbra 0 – 9 at.% Ag nebylo možné změřit z důvodu příliš vysokého odporu. Ve vzorcích v tomto rozsahu koncentrací stříbra byla spojitá stříbrem chudá fáze. Stříbrem bohatší fáze se stala spojitou od vzorku s 9 at.% Ag až do 18 at.% Ag. V rozsahu 12 – 18 at.% Ag rostla vodivost téměř lineárně, což spolu s velmi podobnými hodnotami aktivačních energií potvrzuje předpoklad velmi podobného složení stříbrem bohaté fáze v tomto rozsahu koncentrací stříbra. Pozorovaný „náběh“ vodivosti u vzorků s koncentrací stříbra 9 a 10 at.% Ag pravděpodobně souvisí se zvláštním, komplikovaným tvarem domén, který připomíná „propletené kontinuum“. Tento jev ovlivnil i aktivační energii, která byla paradoxně menší, než očekávaná a nezapadala do téměř konstantních hodnot v rozmezí 12 – 18 at.% Ag. V oblasti nad 18 at.% Ag vodivost rostla exponenciálně. To, že polovina atomů síry byla nahrazena atomy selenu, způsobilo řádově větší příspěvek zbytkové elektronové (děrové) vodivosti k celkové vodivosti. S rostoucí koncentrací stříbra však tento příspěvek klesal, což bylo dáno hlavně rostoucí iontovou vodivostí.

V porovnání se dvěma předchozími systémy, kde roli sklotvorného chalkogenidu hrál sulfid či sulfid-selenid, bylo v čistě selenidovém systému $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$ možné zaznamenat průběh vodivosti všech vzorků obsahující stříbro, tedy 2 – 14 at.% Ag. Vzorky s vyšším obsahem stříbra již ležely za hranici sklotvornosti. SEM analýza naznačila možnou fázovou separaci a odhalila sklony k pravděpodobně povrchové krystalizaci. MDSC analýza odhalila dvojitou teplotu skelné transformace u vzorků 6 – 14 at.% Ag. V případě tohoto systému však více vodivé fázi odpovídá fáze s vyšší T_g , která se na MDSC křivkách začíná objevovat od 6 at.% Ag. Průběh vodivosti s rostoucí koncentrací stříbra v systému $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$ lze rozdělit do tří oblastí: v první oblasti ($0 \leq x \leq 4$) se skla chovají jako amorfni polovodiče s děrovou vodivostí. V druhé přechodové oblasti ($4 \leq x \leq 8$) nastává prudký růst vodivosti téměř o 4 řády. Poměr děrové ku celkové vodivosti klesá zhruba na hodnotu 0,65, což znamená, že se Ag^+ ionty začínají podílet na transportu náboje a pozorujeme přechod polovodič – smíšený iontově děrový vodič. Ve třetí oblasti ($8 \leq x \leq 14$) celková vodivost slabě roste a poměr děrové ku celkové vodivosti zůstává zhruba 0,6 (12 at.% Ag). Toto perkolační chování lze vysvětlit pravděpodobně podobně jako v předchozích dvou systémech fázovou separací na méně vodivou (stříbrem chudší) a více vodivou (stříbrem bohatší) fázi. Tato změna mechanismu vodivosti je doprovázena i skokovým poklesem aktivační energie v přechodové oblasti ($4 \leq x \leq 8$).

V systému $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,335}\text{Te}_{0,335})_{100-x}$ nebylo pozorováno perkolační chování vodivosti způsobené fázovou separací na stříbrem chudou a stříbrem bohatou fázi.

Je velmi pravděpodobné, že skla v tomto systému jsou homogenní, jak bylo zjištěno SEM a MDSC analýzou. MDSC křivky všech vzorků obsahovaly jen jednu T_g . Hodnoty vodivosti zjištěné potenciostatickou chronoamperometrií byly téměř identické s hodnotami vodivosti zjištěné impedanční spektroskopií. To znamená, že vodivost v tomto systému je výhradně děrová s žádným, či zanedbatelným iontovým příspěvkem. Vodivost v rozsahu koncentrací 8 – 20 at.% Ag roste exponenciálně a odpovídá tak oblasti řízené modifikátorem. V průběhu aktivační energie se vyskytuje podobný schod jako v předchozím systému $Ag_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{100-x}$, ale mezi bližšími hodnotami. Tento skok pravděpodobně indikuje změnu způsobu zabudování atomů stříbra, kdy stříbro funguje nejprve jako modifikátor (zhruba do 8 at.% Ag), posléze jako síťotvorný prvek (zhruba nad 8 at.% Ag).

Součástí této práce bylo i studium perspektivních chalkohalogenidových skel na bázi $(100-2x)GeS_2-xGa_2S_3-xAgI$ ($x = 15, 20, 25, 30$ at.% Ag) a $60GeS_2-20Ga_2S_3-20AgX$ ($X = Cl, Br$ a I). Z elektrických měření bylo zjištěno, že připravená skla jsou iontovými vodiči se zanedbatelným příspěvkem zbytkové elektronové (děrové) vodivosti k celkové vodivosti. V řadě $(100-2x)GeS_2-xGa_2S_3-xAgI$ ($x = 15, 20, 25, 30$ at.% Ag) rostla vodivost přibližně exponenciálně a v souladu s tím klesala aktivační energie vodivosti. Z průběhu teplot skelných transformací s rostoucím obsahem AgI bylo zjištěno, že zapojení AgI do struktury je spíše na elektrostatické úrovni. Exponenciální růst vodivosti s rostoucí koncentrací AgI spolu s jedinou teplotou skelného přechodu, vyskytující se na MDSC křivkách, indikují homogenitu studovaných vzorků. Ve vzorcích skel $60GeS_2-20Ga_2S_3-20AgX$ ($X = Cl, Br$ a I) měl nejvyšší vodivost vzorek obsahující AgI pravděpodobně díky přítomnosti objemných a polarizovatelných I^- iontů. Naproti tomu vzorek obsahující AgBr měl v této řadě nejnižší aktivační energii. Hodnoty aktivačních energií v této řadě si však byly velmi blízké.

Výsledky jeho práce jsou předmětem řady prací v zahraničních časopisech (již publikovaných) a dále byly výsledky publikovány na konferencích doma i v zahraničí.

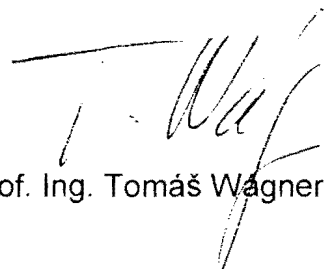
Ing. Stehlík se velmi úspěšně účastnil soutěží o Cenu za Chemii Rhodia 2009 byl na dvou zahraničních stážích v NIMS Tsukuba a Toyota Technological Institute, Nagoya v Japonsku.

ing. Štěpán Stehlík ve své práci musel zvládnout a porozumět řadě experimentálních postupů, přístupů, technik i jejich úskalí včetně přípravy objemových vzorků. Při práci využil též řady analytických technik k charakterizaci připravených amorfních materiálů.

Na závěr této práce byly nastíněny možnosti dalšího studia a potenciálních aplikací v oblasti pevných elektrolytů na bázi chalkogenidových skel směřující ke zvýšení iontové vodivosti prostým zvýšením koncentrace vodivé složky, záměnou stříbra za lithium nebo zabudováním nanomateriálů, např. uhlíkových nanotrubiček do struktury skla.

Disertační práci doporučuji k obhajobě.

25. 6. 2010


prof. Ing. Tomáš Wagner CSc.