
**ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
Ag–As–Se КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ЗАПИСИ
3D ОПТИЧЕСКИХ СТРУКТУР**

© 2022 г. **Е. В. Бочагина¹, В. А. Клишков^{1, *}, В. А. Марков^{1, 2},
В. В. Полякова¹, И. А. Соколов^{1, 2}**

¹*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия*

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: klinkovvictor@yandex.ru*

Поступила в редакцию 10.12.21 г.

После доработки 30.05.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В работе представлены результаты исследования физико-химических свойств и миграционных характеристик халькогенидных стекол на основе системы Ag–As–Se. Было установлено, что по исследованным разрезам стекла обладают смешанной ионно-электронной проводимостью, а основным носителем являются ионы Ag⁺. Также в работе экспериментально получены значения микротвердости, скорости распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн, коэффициент Пуассона и модуль Юнга.

Ключевые слова: халькогенидное стекло, электропроводность, микротвердость, число переноса

DOI: 10.31857/S0132665121100656

ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных направлений исследований в области фотоники и интегральной оптики является модификация оптических материалов с помощью фемтосекундного лазерного излучения. С помощью прецизионной фокусировки лазерного пучка становится возможным провести локальное изменение структуры оптических сред, и, как следствие, изменить их физико-химические (в том числе и оптические) свойства с высоким разрешением, как на поверхности, так и в объеме материала. С помощью фемтосекундного лазера удается получить значительное локальное изменение показателя преломления в стекле и тем самым сформировать волновод (в т.ч. и в объеме стекла), создать закристаллизованные дорожки и металлические нити в объеме стекла, микро- и нанополости и т.д., что, несомненно, представляет интерес для развития технологий фотоники и интегральной оптики.

В этой связи исследование неорганических стекол представляет особый интерес в связи с широким их использованием в качестве оптических сред. Большинство таких исследований проведено для оксидных стекол, прозрачных в видимой области спектра; со стеклами же на основе аналогов кислорода – серы, селена и теллура, прозрачных в ИК области спектра, таких работ практически нет. Структурные изменения под

воздействием сверхкоротких лазерных импульсов невысокой мощности, несомненно, следует рассматривать с учетом процессов диффузии в матрице стекла. В этой связи исследование миграционных характеристик в стеклах сформированных аналогами кислорода (серы, селена и теллура) представляет закономерный интерес.

Воздействие лазера приводит к появлению наведенной разности потенциалов (и градиента температуры) между высокотемпературной областью в области фокуса лазерного луча и областями за границами области его воздействия, что приводит к миграции потенциально подвижных ионов из точки фокуса к областям вне области воздействия. В результате в локальной области изменяется состав и свойства стекла [1].

Работа посвящена исследованию физико-химических свойств стекол разрезов AsSe-Ag и $\text{AsSe}_{1,5}\text{-Ag}$ в свете их структурных особенностей. Основное внимание уделено миграционным характеристикам иона Ag^+ (электропроводности, энергии активации, числам переноса, расчетным коэффициентам диффузии).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Стекла системы Ag-As-Se синтезировались в электропечи из элементарных веществ полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с постоянным перемешиванием при максимальной температуре 950°C в течение 4–6 ч. Масса навески составляла 5–10 г. Элементарный селен предварительно дистиллировался в вакууме для удаления примесей углеводородов (углерода) и воды. Закалка стекол проводилась на воздухе или в воде со льдом в зависимости от состава; последующий отжиг для снятия остаточных напряжений проводился при температуре на $\sim 15^\circ\text{C}$ ниже T_g в течение 4–5 ч. В результате во всем интервале составов получались однородные монолитные образцы без признаков кристаллизации.

Электропроводность измерялась на постоянном токе с использованием моста P4060 в режиме нагревания и охлаждения. В качестве активных электродов использовалась амальгама серебра (анод) и ртуть (катод). Во всех случаях температурная зависимость удельной электропроводности (σ) $-\lg\sigma = f(1/T)$ представляла прямую линию, явлений гистерезиса не наблюдалось. Погрешность измерения не превышала $\pm 5\%$.

Энергия активации электропроводности (E_σ) рассчитывалась по уравнению Аррениуса,

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/2kT),$$

где σ_0 – предэкспонента, k – константа Больцмана, T – температура.

Для проведения электролиза с целью определения чисел переноса ионов серебра использовались стабилизированные источники питания Б5-49 и Б5-50, электролитический интегратор X603 и мультиметр Instek GDM-8145 (более подробное описание эксперимента представлено в [2]).

Плотность образцов определялась методом гидростатического взвешивания в толуоле с точностью $\pm 5 \times 10^{-4}$ г с использованием весов WA-33, микротвердость (по Виккерсу) методом вдавливания алмазной пирамидки – на приборе ПМТ-3М (ЛОМО) с погрешностью не более $\pm 5\%$. Скорость распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн измерялась с использованием дефектоскопа УД 2-12. Термические эффекты определялись на дериватографах Q-1500 (Венгрия, “МОМ”) и “Термоскан-2М” (Аналитприбор) в режиме нагревания. В качестве эталонов использовались порошки плавного кварца и Al_2O_3 . Навеска исследуемого стекла составляла 0,5 г, скорость нагревания $5\text{--}15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Погрешность измерения не превышала $\pm 5^\circ\text{C}$.

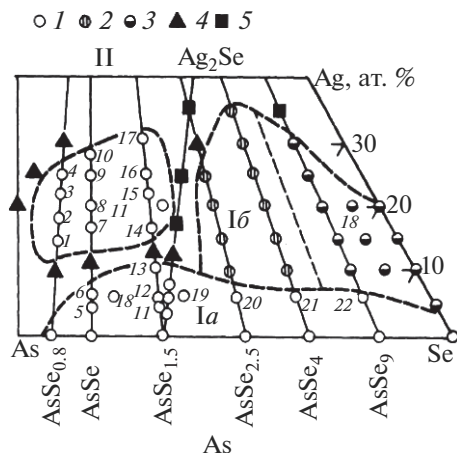


Рис. 1. Область стеклообразования в системе Ag–As–Se [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Систематически стеклообразование и физико-химические свойства стекол системы мышьяк–селен–серебро изучалось сравнительно давно (подробнее см. [3, 4]). Различными авторами получены две заметно различающиеся области стеклообразования, разделенные областями составов в кристаллическом и стеклокристаллическом состояниях. Область, в которой при не очень жестких условиях удается получить стеклообразные образцы, состоит из двух частей (рис. 1). Так, по разрезам $\text{AsSe}_{0,8}$, AsSe , $\text{AsSe}_{1,5}$ –Ag возможно получить однородные стекла, а по разрезам $\text{AsSe}_{2,5}$, AsSe_4 –Ag с большим содержанием селена получают неоднородные стекла [3]. Области однородных и неоднородных стекол разделены кристаллическими и стеклокристаллическими составами по разрезу As_2Se_3 – Ag_2Se . На этом разрезе имеются несколько тройных соединений (AgAsSe_2 , Ag_7AsSe_6 , Ag_3AsSe_3), которые в стеклообразном виде не получены, т.е. наряду с бинарным соединением Ag_2Se они не являются стеклообразователями в системе Ag–As–Se. Однако способность всех трех компонентов к взаимодействию и образованию сложных пространственных структурно-химических единиц (с.х.е.) способствует стеклообразованию в этой системе.

Области Ia в основном соответствует поле выделения кристаллического селена и As_2Se_3 . Серебро в этих стеклах играет роль примеси, по мере увеличения содержания которой в структуре стекла происходит накопление с.х.е. типа AgAsSe_2 , что приводит к существенному повышению его кристаллизационной способности. Составы же с преобладающим содержанием AgAsSe_2 стекол вообще не образуют. Области Ib и Ic находятся в области расслоения, причем область Ic практически совпадает с полем выделения кристаллического селенида серебра.

Область однородных стекол (рис. 1) находится в поле выделения мышьяка, и для образования стекол в этой области определенное значение имеет способность мышьяка достаточно легко переходить в аморфное состояние. Стеклообразованию в этой области также способствует сложный структурно-химический состав сплавов, в которых образование и взаимодействие по меньшей мере четырех видов пространственно различающихся с.х.е. затрудняет выделение кристаллических фаз из расплава [3].

Таблица 1. Некоторые свойства стекол разрезов AsSe–Ag и AsSe_{1,5}–Ag

Разрез	Ag, ат. %	d , г/см ³	H_V , кгс/мм ²	T_g , °C	H_V^* , кгс/мм ²	T_g^* , °C	d^* , г/см ³
AsSe–Ag	0	4.55	136	171	130	164	4.48
	5.0	4.68	110	155	95	148	4.71
	6.0	–	–	–	90	140	4.76
	10.0	4.93	107	158	–	–	–
	15.0	5.16	118	167	–	–	–
	16.7	–	–	–	99	150	5.30
	20.0	5.43	138	171	112	160	5.50
	25.0	5.69	155	178	147	172	5.86
	28.0	–	–	–	161	176	6.04
AsSe _{1,5} –Ag	0	4.550	150	172	150	169	4.59
	1.0	4.550	150	170	–	–	–
	3.4	4.800	153	–	–	–	–
	5.0	4.862	142	155	150	152	4.85
	10	5.105	155	147	138	146	5.09
	15	5.309	127	150	146	150	5.62
	20.0	5.581	134	150	–	147	–
	25.0	5.776	115	155	150	149	5.76
	30.0	6.015	110	170	155	158	6.04

Примечание: d – плотность, H_V – микротвердость по Виккерсу, T_g – температура размягчения, * – данные [3].

Именно из этой области составов, достаточно легко образующих однородные стекла, целесообразно выбрать наиболее пригодные для решения задач данного исследования.

В качестве объектов исследования выбраны стекла двух разрезов – AsSe–Ag и AsSe_{1,5}–Ag, в которые возможно ввести до ~30 ат. % серебра, что позволяет проследить концентрационное изменение электрических параметров в максимально широкой области потенциальных носителей тока. Оба эти разреза характеризуются недостатком селена, поэтому область стеклообразования по ним ограничивается выделением элементарного мышьяка.

Некоторые свойства синтезированных стекол представлены в табл. 1. Следует отметить, что данные настоящей работы вполне удовлетворительно согласуются с литературными данными и данными, полученными ранее (табл. 1).

В разрезах AsSe–Ag и AsSe_{1,5}–Ag удалось достаточно легко получить однородные стекла с концентрацией серебра от нуля до 25 и 30 ат. % без кристаллических включений, что отчасти не соответствует данным [3] и рис. 1.

Из табл. 1 видно, что плотность стекол системы As–Se–Ag повышается с увеличением содержания серебра и мало зависит от соотношения мышьяка и селена, что определяется близкими значениями их относительных атомных масс.

Характер изменения величин микротвердости и T_g при увеличении содержания серебра зависит и от соотношения мышьяка–селен и от положения в области стеклообразования. Так, у стекол разреза AsSe_{1,5}–Ag при введении первых добавок серебра наблюдается последовательное понижение микротвердости, а значения T_g , после незна-

чительного уменьшения, при содержании серебра от 5 до 25 мол. % практически не изменяются.

До середины семидесятых годов прошлого века считалось, что все халькогенидные стекла являются полупроводниками *p*-типа и только к восьмидесятым годам появились первые работы, свидетельствующие о наличии ионной проводимости в отдельных серебросодержащих составах некоторых халькогенидных систем, в том числе и в системе As–Se–Ag [3].

В рамках настоящей работы при помощи весовой модификации метода Гитторфа – методики Тубандта – получены концентрационные зависимости чисел переноса ионов Ag^+ . Для этого применялась специально разработанная фторопластовая ячейка с ртутными электродами. Значения чисел переноса определялись из отношения массы выделившегося на катоде серебра после пропускания через образец известного количества электричества и количества, теоретически рассчитанного по закону Фарадея. Следует отметить, что использование подобного подхода возможно только в том случае, когда массоперенос носителей электричества при электролизе направлен только в одну сторону. Именно это наблюдается в нашем случае: электричество переносится ионами серебра и электронами, анионной проводимости в исследованных стеклах нет.

Появление и последующее увеличение ионной составляющей проводимости в исследованных стеклах хорошо согласуется с данными по электропроводности (собственными и литературными) и удовлетворительно объясняется в рамках модели микронеоднородного строения стекла Мюллера [5]. В этом случае полярным и ионогенным фрагментом структуры является исключительно с.х.е. вида $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$ (все исследованные составы лежат в поле кристаллизации тройного соединения AgAsSe_2 [3]), которые сливаются друг с другом в сплошную способствующую миграции ионов Ag^+ сетку при концентрациях серебра ~5 ат. % серебра. Все остальные возможные с.х.е., существующие в этой системе (As_2Se_3 , AsSe и $\text{AsAs}_{3/3}$) являются неполярными и блокирующими миграцию этих ионов.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости электрических параметров, чисел переноса ионов Ag^+ и степени блокирования миграции ионов Ag^+ (γ) для стекол разрезов $\text{AsSe}_{1.5}\text{–Ag}$ (2), (1) – данные [3] и AsSe–Ag (3). Полученные результаты удовлетворительно согласуются с литературными [3, 4].

Из рис. 2 и табл. 2 видно, что с увеличением содержания серебра электрическая проводимость стекол возрастает достаточно плавно (при соответствующем снижении E_G), в то время как вблизи составов с 4.5–5.0 ат. % серебра наблюдается резкое изменение наклона концентрационной зависимости степени блокирования γ . Это происходит из-за фактического нарушения блокады миграции ионов Ag^+ : именно при этой концентрации между двумя полярными с.х.е. $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$ перестает помещаться с.х.е. неполярная (As_2Se_3 , AsSe). При этом полярные фрагменты структуры сливаются в сплошную подрешетку, которая пронизывает весь объем стекла и способствует как диссоциации полярных с.х.е., так и последующей миграции ионов серебра в среде ими образованной. Именно в этой области концентраций преимущественно электронная проводимость стекол разреза $\text{AsSe}_{1.5}$ (AsSe)–Ag с низким содержанием серебра сменяется преимущественно ионной, в этой области концентраций значение чисел переноса ионов серебра t_{Ag^+} начинают превышать значение 0.5. Дальнейший рост электрической проводимости стекол при более высоких концентрациях серебра обуславливается плавным увеличением количества носителей – ионов Ag^+ .

Значения же предэкспоненциального множителя ($\lg \sigma_0$) практически для всех составов по величине приближается к теоретическому значению, характерному для сте-

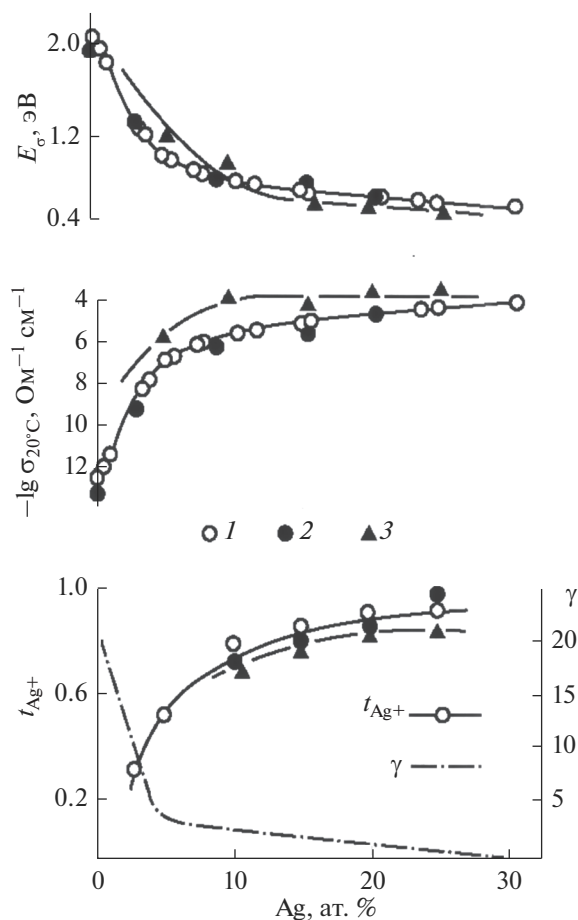


Рис. 2. Концентрационные зависимости электропроводности ($\lg\sigma$), чисел переноса ионов серебра (t_{Ag^+}) и степени блокирования процесса ионной миграции (γ) для стекол разрезов $\text{AsSe}_{1.5}\text{-Ag}$. 1, 2 – данные [3] и AsSe-Ag 3.

кол с ионной проводимостью (табл. 2), что свидетельствует в пользу отсутствия каких-либо серьезных затруднений при ионной миграции.

Анализ справочных данных по электропроводности стекол различных классов свидетельствует в пользу того, что электропроводность халькогенидных стекол заметно превышает электропроводность стекол оксидных (правда, во многих случаях без учета природы проводимости – электронной, ионной или смешанной). Это справедливо и для халькогенидных стекол со смешанным электронно-ионным и чисто ионным характером проводимости.

В этой связи представляло интерес оценить долю стерических затруднений, которые испытывают ионы в процессе миграции в объеме халькогенидных стекол и сравнить с аналогичными характеристиками для стекол оксидных.

Для оценки стерических затруднений при миграции ионов Ag^+ , через упругие модули, H_V и T_g рассчитаны объемы флуктуационных микропустот (V_h), по следующему выражению [2]:

Таблица 2. Электрические свойства стекол разрезов AsSe–Ag и AsSe_{1,5}–Ag. ($-\lg\sigma$ – удельная электропроводность при комнатной температуре, E_{σ} – энергия активации электропроводности, $\lg\sigma_0$ – предэкспоненциальный множитель, t_{Ag+} – числа переноса ионов серебра)

Разрез	x	Ag, ат. %	$-\lg\sigma, \text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$	$E_{\sigma}, \text{ эВ}$	$-\lg\sigma_0$	t_{Ag+}
AsSe–Ag _x	0.12	5.0	5.8	1.15	1.7	–
	0.23	10.0	4.0	0.93	2.2	0.7 ₁
	0.37	15.0	4.1	0.67	2.4	0.7 ₆
	0.50	20.0	3.9	0.63	2.4	0.8 ₀
	0.67	25.0	3.9	0.63	3.0	0.8 ₁
AsSe _{1,5} –Ag _x	0.025	1.0	12.9	1.81	2.4	0.0
	0.086	3.4	11.2	1.77	2.3	0.3 ₅ *
	0.135	5.0	9.7	1.30	2.7	0.5 ₈ *
	0.28	10.0	6.9	0.83	3.3	0.7 ₇
	0.46	15.0	6.4	0.85	3.3	0.8 ₁
	0.63	20.0	5.3	0.80	2.3	0.8 ₅
	0.83	25.0	4.9	0.65	1.7	0.8 ₉
	1.09	30.0	4.2	0.63	1.8	–

* Данные, полученные ранее [4].

$$V_h = \frac{3(1-2\mu)KT_g}{f_g E},$$

и

$$V_h = \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) \frac{KT_g}{H},$$

где H – микротвердость, а f_g – доля свободного объема.

Величина f_g может быть определена через упругие модули (E, μ) из следующего соотношения:

$$f_g \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) = \frac{(1-2\mu)^2}{2(1+\mu)}.$$

В [4] показано, что V_h по величине близки к активационным объемам миграции ионов ($\Delta V^{\#}$) не только для целого ряда оксидных, но и для халькогенидных стекол, обладающих ионной проводимостью.

Активационный объем миграции ($\Delta V^{\#}$) – некий эффективный параметр, включающий в себя не только термодинамические характеристики миграционного процесса, геометрические размеры мигрирующего в твердом теле иона, но и геометрические размеры дефектов структуры, по которым осуществляется эта миграция. Несмотря на то, что анализ миграционных процессов с применением и анализом $\Delta V^{\#}$ теоретически разработан для кристаллов, его с успехом применяли и для целого ряда оксидных стекол. Вероятно, принципиальных возражений такому применению не должно быть, т.к. известно, что ближний порядок для кристалла и стекла соответствующего состава совпадает и поэтому некоторые “кристаллические” воззрения с большой долей вероятности возможно применять и к стеклам.

Таблица 3. Некоторые физико-химические свойства стекол разреза $\text{AsSe}_{1.5}\text{-Ag}$ (где v_l и v_t – скорость распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн; μ – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга, f_g – доля свободного объема, V_h – объемы флуктуационных микропустот, V_{mol} – молярный объем стекла)

Ag, ат. %	$v_l \times 10^{-3}$, м/с	$v_t \times 10^{-3}$, м/с	μ	$E \times 10^{-8}$, Н/М ²	f_g	V_h , Å ³	V_h , см ³ /моль	V_{mol} , см ³ /моль	r_n , Å
5	2.80	1.40	0.330	280	0.008	6.7	4.0	42.6	1.17
10	2.65	1.30	0.334	240	0.006	8.0	4.8	44.2	1.24
15	2.45	1.20	0.338	200	0.007	9.0	5.4	45.5	1.29
20	2.25	1.10	0.347	190	0.008	8.3	5.0	46.7	1.25
25	2.15	1.05	0.350	180	0.008	8.5	5.1	49.0	1.25

Примечание: молярный объем стекла – $V_{\text{mol}} = M/d$ (M – молярная масса стекла, d – плотность), $r_n \approx (V_h)^{1/3}$ – среднее расстояние между частицами.

Как указывалось выше, при анализе стерических затруднений при ионной миграции возможно использовать величины V_h , получить которые значительно проще, чем ΔV^\ddagger . Последние рассчитываются из данных по влиянию высокого гидростатического давления на электропроводность, что требует использования уникального оборудования.

В табл. 3 представлены объемы флуктуационных микропустот для стекол разреза $\text{AsSe}_{1.5}\text{-Ag}$, рассчитанные через упругие модули по данным о распространении продольных и поперечных ультразвуковых волн. Значения аналогичных величин, полученные через значения микротвердости и T_g , практически совпадают.

Видно, что для стекол разреза $\text{AsSe}_{1.5}\text{-Ag}$ объемы флуктуационных микропустот V_h незначительно возрастают с ростом содержания серебра. Учитывая то, что их значения (независимо от содержания серебра) лежат в интервале от 4.0 до 5.0 ± 1.0 см³/моль, ионы Ag^+ ($V_{\text{Ag}^+} = 3.7$ см³/моль) не должны испытывать серьезных стерических затруднений со стороны сетки стекла в процессе миграции. Это справедливо и для стекол разреза AsSe-Ag .

Относительно значений доли свободного объема для халькогенидных стекол, полученных нами, следует отметить, что они приблизительно в 2–3 раза меньше, чем аналогичные значения для оксидных стекол (величины f_g , например, для силикатных стекол лежат в пределах 0.027–0.030).

Разговор о миграционных характеристиках того или иного иона в той или иной стекломатрице нельзя считать законченным, если отсутствуют сведения о коэффициентах диффузии.

Анализ литературы по этой тематике свидетельствует о том, что достаточно продолжительное время во всем мире практически не проводится исследований с применением классического метода с использованием радиоактивных изотопов. Халькогенидные стекла не являются исключением.

Тем не менее, для стекол с чисто ионной проводимостью, коэффициенты диффузии можно рассчитать по уравнению Нернста–Эйнштейна через данные по электрической проводимости (σ) [6]:

$$D = \frac{\sigma k T}{(ze)^2 N}$$

Для униполярных проводников удельная электропроводность (σ) связана с электрической подвижностью (μ) простым соотношением

$$\sigma = Nze\mu$$

Здесь $N = xN_A/V_{\text{мол}}$ — число ионов в 1 см^3 , x — концентрация ионов-носителей заряда (ат. %), N_A — число Авогадро, $V_{\text{мол}}$ — молярный объем стекла, z — заряд диффундирующего иона, e — элементарный заряд.

В случае миграции одного иона, коэффициент диффузии с его электрической подвижностью и удельной электропроводностью связан также достаточно простым соотношением:

$$\mu = D \frac{ze}{kT}.$$

Следует отметить, что в некоторых работах по исследованию диффузионных процессов в стеклах различных классов, в частности в экспериментах по электродиффузии радиоактивного изотопа ^{22}Na в модельных стеклах состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ [7, 8] было установлено, что в случае неупорядоченных систем это уравнение выполняется с точностью до некоторой величины f , которая также называется корреляционным фактором (или фактором Хейвена), а уточненное уравнение имеет вид:

$$\mu = D \frac{ze}{fkT}.$$

Значения f , рассчитанные авторами этих работ из экспериментальных данных по определению электрической подвижности и коэффициента диффузии иона Na^+ , хорошо согласуются с результатами определения f , рассчитанными авторами из данных совместного изучения ионной диффузии и электропроводности этих стекол по уравнению

$$\sigma = \frac{N(ze)^2 D}{fkT}.$$

Величина корреляционного фактора f имеет строгое теоретическое обоснование для кристаллов, зависит от типа (геометрии) кристаллической решетки и механизма диффузии. Механическое перенесение смысла этой величины на стекла, у которых отсутствует дальний порядок, вызывает ряд вопросов, но тем не менее, в [6] для твердых стекол предлагается четыре основных механизма объемной диффузии, в зависимости от величины f : механизм прямого обмена атомов; междоузельный механизм, при котором диффундирующая частица, преодолевая потенциальный барьер, переходит из одного междоузлия в другое; эстафетный механизм, при котором диффундирующая частица из междоузлия переходит в узел, занятый другим ионом, но при условии, что этот последний перейдет в другое междоузлие; и вакансионный механизм, при котором диффундирующий ион преодолевает потенциальный барьер и попадает в вакантный узел.

В первых двух случаях все направления перемещения равновероятны и корреляционные эффекты отсутствуют. При вакансионном же механизме вероятность того, что после скачка интересующего нас иона в соседнюю вакансию, он совершит обратный скачок, превышает вероятность скачков в других направлениях; при эстафетном же механизме направление i -го скачка равновероятно во всех направлениях, но $(i + 1)$ -й его скачок коррелирован с направлением i -го скачка.

Величина корреляционного фактора при вакансионном механизме лежит в пределах 0.5–0.6, а при эстафетном механизме f может принимать различные значения.

Отсутствие дальнего порядка в стеклах не позволяет теоретически рассчитать величину f для ионной диффузии в них, однако его можно определить по представленным выше уравнениям, так как электропроводность в ион-проводящих стеклах, по сути, есть вынужденная диффузия, правда, под воздействием электрического поля, что принципиального значения не имеет.

Совместное изучение ионной диффузии и электропроводности оксидных стекол в широком интервале концентраций щелочных оксидов показало, что величина f мало зависит от природы щелочного катиона, от типа стеклообразующего оксида и присутствия самых разных оксидов-модификаторов. Для стекол, находящихся в твердом состоянии, f , как правило, очень незначительно изменяется с температурой и имеет значение 0.5 ± 0.2 . С повышением температуры в случае оксидных стекол, f возрастает и при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ достигает значения равного единице¹. Иными словами, как правило, по крайней мере два параметра уравнения Нернста–Эйнштейна экспериментально определяются со значительными затруднениями (или не определяются вовсе), но тем не менее использование этого уравнения для расчета коэффициентов ионной диффузии в случае миграции одного иона в стеклах вполне приемлемо.

Для стекол разрезов AsSe–Ag и $\text{AsSe}_{1.5}\text{–Ag}$, обладающих смешанной электронно-ионной проводимостью, мы поступили следующим образом: постарались выделить чисто ионную составляющую проводимости и использовали эти данные для расчета коэффициентов диффузии ионов Ag^+ по уравнению Нернста–Эйнштейна.

Для этого использовался “сэндвич”, состоящий из двух стекол: одно – исследуемое, а второе стекло имеет состав AgAsS_2 и обладает 100% ионной проводимостью по ионам Ag^+ [4]. Изначально для каждого конкретного образца обоих стекол определялась электрическая проводимость (на постоянном токе, с использованием амальгамных электродов). Далее составлялся “сэндвич”, причем так, что стекло AgAsS_2 выступало в качестве анода, после чего определялась его суммарная проводимость. Считается, что при этом электронная составляющая проводимости исследуемого стекла подавляется, а проводимость его осуществляется исключительно за счет миграции ионов. Зная общую проводимость исследуемого стекла, проводимость конкретного стекла состава AgAsS_2 и общую проводимость “сэндвича”, можно выделить ионную составляющую проводимости ($\sigma_{\text{экс}}$) интересующего нас состава. Далее, эти значения подставляются в уравнение Нернста–Эйнштейна и производится расчет коэффициентов диффузии ($D_{\text{экс}}$) (табл. 4). В таблице также представлены аналогичные параметры, полученные из электрической проводимости и чисел переноса ионов серебра ($\sigma_{\text{теор}}$, $D_{\text{теор}}$).

Видно, что между теоретическими и экспериментальными значениями коэффициентов диффузии наблюдается расхождение, выходящее за пределы погрешности эксперимента. Скорее всего, это обусловлено экспериментальными затруднениями и ошибками в случае неудовлетворительного контакта между двумя твердыми образцами.

Тем не менее, расчетные значения диффузионных параметров (при комнатной температуре) близки к отдельным и немногочисленным литературным значениям [4] (данные в [4] получены при 120°C , значения, соответствующие комнатной температуре получены нами экстраполяцией).

В целом же можно утверждать, что халькогенидные стекла исследованных разрезов обладают высокими диффузионными характеристиками, а механизм миграции иона Ag^+ , с учетом данных по миграции изотопа ^{110}Ag в стекле состава $\text{AsSe}_{1.5}\text{Ag}_{0.625}$ [4] (полученные значения фактора корреляции $f = 0.9 \pm 0.2$), лежат на границе вакансионно-го и междоузельного механизмов [7].

Таким образом, на основании изложенного выше, относительно миграционных характеристик серебряносодержащих халькогенидных стекол, с учетом объема мигрирующего катиона серебра ($V_{\text{Ag}^+} = 3.7 \text{ см}^3/\text{моль}$) и величинами объемов флуктуационных микропустот в этих стеклах, можно сделать вывод, что миграция ионов Ag^+ в их объе-

¹ SciGlass Professional. Vers.7.0. ITC, Inc., 2008.

Таблица 4. Значения электрической проводимости ($-\lg\sigma$), чисел переноса ионов серебра (t_{Ag^+}), рассчитанных и экспериментально полученных значений ионной составляющей проводимости ($\sigma_{\text{теор}}$, $\sigma_{\text{экс}}$) и коэффициентов диффузии ионов серебра ($D_{\text{теор}}$, $D_{\text{экс}}$), N_{Ag^+} – число ионов в 1 см^3 и молярный объем ($V_{\text{мол}}$) для стекол разрезов $\text{AsSe}-\text{Ag}$ и $\text{AsSe}_{1.5}-\text{Ag}$

Ag, ат. %	N_{Ag^+} , п/см ³	$V_{\text{мол}}$, см ³ /моль	$-\lg\sigma$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	t_{Ag^+}	$\sigma_{\text{теор}}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	$\sigma_{\text{экс}}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	$D_{\text{теор}}$, см ² /с	$D_{\text{экс}}$, см ² /с
AsSe – Ag								
5.0	1.80×10^{21}	16.77	5.8	–	–	–	–	–
10.0	3.71×10^{21}	16.23	4.0	0.7 ₁	7.10×10^{-5}	–	1.56×10^{-9}	–
15.0	5.71×10^{21}	15.81	4.1	0.7 ₆	6.0×10^{-5}	–	8.63×10^{-10}	–
20.0	7.87×10^{21}	15.31	3.9	0.8 ₀	1.01×10^{-4}	–	1.05×10^{-9}	–
25.0	1.01×10^{22}	14.88	3.9	0.8 ₁	1.02×10^{-4}	–	8.24×10^{-10}	–
AsSe_{1.5} – Ag								
1.0	3.55×10^{20}	16.98	12.9	0.0	–	–	–	–
3.4	1.26×10^{21}	16.25	11.2	0.3 ₅ *	2.21×10^{-12}	–	1.43×10^{-16}	–
5.0	1.90×10^{21}	15.87	9.7	0.5 ₈ *	1.16×10^{-10}	–	4.98×10^{-15}	–
10.0	3.90×10^{21}	15.44	6.9	0.7 ₇	9.69×10^{-8}	–	2.03×10^{-12}	–
15.0	5.96×10^{21}	15.16	6.4	0.8 ₁	3.22×10^{-7}	2.1×10^{-7}	4.42×10^{-12}	2.88×10^{-12}
20.0	8.19×10^{21}	14.71	5.3	0.8 ₅	4.3×10^{-6}	9.9×10^{-7}	4.25×10^{-11}	9.88×10^{-12}
25.0	1.04×10^{22}	14.5	4.9	0.8 ₉	1.12×10^{-5}	–	8.82×10^{-11}	–
30.0	1.27×10^{22}	14.2	4.2	–	–	–	–	–

ме не испытывает серьезных стерических затруднений и скорее приближается к механизму ионной миграции в жидкостях, чем в кристаллах.

Кроме этого, отсутствие серьезных стерических затруднений позволяет частично объяснить более высокую (по сравнению с другими классами стекол) электропроводность халькогенидных стекол, обладающих ионной проводимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стекла системы $\text{As}-\text{Se}-\text{Ag}$ по разрезам $\text{AsSe}-\text{Ag}$ и $\text{AsSe}_{1.5}-\text{Ag}$ обладают смешанной ионно-электронной проводимостью, величина и основной носитель которой меняются в зависимости от содержания серебра. При концентрации серебра свыше 5 ат. % происходит смена основного носителя тока: преимущественно электронная проводимость сменяется на преимущественно ионную.

В халькогенидных стеклах активационные объемы миграции ионов серебра близки по величине к объемам флуктуационных микропустот. Величины объемов микропустот в исследованных стоеклах заметно превышают объем мигрирующего иона Ag^+ , что позволяет сделать вывод об отсутствии серьезных стерических затруднений при их миграции, что частично объясняет высокие миграционные характеристики иона серебра в стеклах разрезов $\text{AsSe}-\text{Ag}$ и $\text{AsSe}_{1.5}-\text{Ag}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук № МК-2869.2021.1.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поволоцкий А.В.* Процессы, обусловленные лазерно-индуцированным возбуждением электронов и их миграцией в системах с дискретным и зонным энергетическим спектром // Автореф. дисс. ... докт. физ.-мат. наук, СПб, 2017. 35 с.
2. *Vochagina E.V., Klinkov V.A., Markov V.A., Polyakova V.V., Sokolov I.A.* The nature of dc conductivity and structural features of glasses of the Ag–As–Se system as materials for photonics and integral optics // *Mater. Phys. Mech.* 2021. V. 47. P. 344–358.
3. *Борисова З.У.* Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л. 1983. 344 с.
4. *Соколов И.А.* Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа проводимости. СПб. Изд-во Политехн. ун-та. 2010. 392 с.
5. *Murin I.V., Pronkin A.A., Sokolov I.A.* Development of the R.L. Muller Model of the Microheterogeneous Structure of Glass and Its Application for Various Glass Types // *Glass Physics and Chemistry*, 2015, V. 41. № 1. pp. 35–41.
6. *Жабров В.А.* Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. СПб. 1998. 188 с.
7. *Engel J.R., Tomozawa M.* Nernst – Einstein relation in sodium silicate glass // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1975. V. 58. № 5/6. P. 183–185.
8. *Heinemann J., Frischat G.H.* The sodium transport mechanism in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass determined by Chemla experiment // *Phys. Chem. Glasses* 1993. V. 34. № 6. P. 255–260.