
ФРАГМЕНТАРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СТЕКЛА AgGeAsSe_3

© 2023 г. К. Б. Алейникова^{1, *}, Е. Н. Зинченко^{1, **}, Н. В. Мельникова^{2, ***}

¹Воронежский государственный университет,
Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

²Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: xenale@mail.ru

**e-mail: zinchenko@vsu.ru

***e-mail: nvm.melnikova@gmail.com

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Функция радиального распределения атомов стеклообразного AgGeAsSe_3 , полученная на основе экспериментальных кривых интенсивности, снятых на монохроматизированных медном и молибденовом излучениях, интерпретирована с помощью фрагментарной модели во всей области упорядочения ($\sim 9 \text{ \AA}$). Показано, что стекло состоит из селеновых и селено-мышьяковистых тетраэдров с атомами германия и серебра внутри. Пространственное расположение таких тетраэдров в стекле в пределах области упорядочения подобно их расположению в структурах GeAsSe и GeSe_2 . Сделано предположение, что “ажурное” строение фрагментов этих структур обеспечивает возможность перемещения ионов Ag^+ (ионную проводимость) в стеклообразном AgGeAsSe_3 . Фрагменты структуры ионопроводящего соединения Ag_2Se в исследуемом стекле не обнаружены.

Ключевые слова: атомная структура стекол, функция радиального распределения атомов, фрагментарная модель, ионопроводящее полупроводниковое стекло

DOI: 10.31857/S0132665123600267, **EDN:** YBVGVBH

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические и стеклообразные многокомпонентные халькогениды серебра и меди из систем $\text{Ag}(\text{Cu})\text{—Ge}(\text{Sn}, \text{Pb})\text{—As}(\text{Sb})\text{—Se}(\text{S}, \text{Te})$ обладают ионной проводимостью, уникальными электрическими, фото-, термо- и диэлектрическими свойствами и находят применение в различных электронных устройствах, таких как твердотельные батареи, реле-времени, мемристоры, оптические сенсоры, ячейки памяти [1, 2]. Электропроводность стеклообразных электролитов иногда превосходит по величине электропроводность соответствующих кристаллических материалов при одинаковых носителях заряда [3].

Уникальные свойства сложных халькогенидных стекол вызывают повышенный интерес к исследованию их структуры, которую изучают с помощью дифракции рентгеновских лучей, электронов, нейтронов, EXAFS-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Однако для соединений сложного состава удалось выявить только характеристики ближ-

него порядка, что явно недостаточно для понимания особенностей свойств этих материалов [1, 4].

В данной работе впервые была получена и интерпретирована экспериментальная функция радиального распределения атомов (ФРПА) полупроводникового стекла AgGeAsSe_3 во всей области упорядочения ($\sim 9 \text{ \AA}$). Электропроводность этого стекла практически на сто процентов определяется ионами серебра, электронная составляющая проводимости незначительна [5, 6].

Исследование атомной структуры стеклообразного AgGeAsSe_3 в настоящей работе проводили в рамках фрагментарной модели, математические основы которой и примеры ее успешного применения к анализу среднего порядка в многокомпонентных аморфных веществах изложены в [7–9]. С точки зрения этой модели атомная структура стекол представляет собой сложную мозаику, состоящую из фрагментов структур тех кристаллических фаз, образование которых возможно и энергетически выгодно при заданном элементном составе.

Анализ структуры аморфного материала в рамках фрагментарной модели заключается в сопоставлении экспериментальной ФРПА образца, полученной из дифракционных данных, с модельными ФРПА, которые рассчитывают по межатомным расстояниям кристаллических фаз. Преимущество этой модели заключается в том, что при построении модельной ФРПА параметры экспериментальной кривой (положения максимумов и площади под ними) не используются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стеклообразный AgGeAsSe_3 получали прямым сплавлением компонент в вакуумированных и заполненных на 0.5 атм аргоном кварцевых контейнерах с последующей закалкой в ледяной воде. Однородность полученного стекла проверяли на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSV6390LA с анализатором JED-2300. Спектральный анализ показал незначительное колебание состава в разных точках образца.

Для получения экспериментальных данных по дифракции рентгеновских лучей слиток измельчали в порошок, который смешивали с вазелином и помещали в стандартную кювету. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей стеклом $I(2\theta)$ были получены в ЦКПНО ВГУ на дифрактометрах EMPYREAN (монохроматизированное $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$; германиевый монохроматор на первичном луче; θ - 2θ -сканирование от 10° до 150° по 2θ) и модернизированном ДРОН-3 (монохроматизированное MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор на вторичном луче; θ - 2θ -сканирование от 10° до 116° по 2θ). Регистрация рассеянного медного излучения проходила в непрерывном режиме со скоростью 0.5 град/мин и шагом 0.2° по 2θ . Съемку на Mo -излучении проводили с шагом сканирования 0.2 град по 2θ , время накопления импульсов $t = 60 \text{ с}$. На каждом излучении съемку проводили 5 раз. Результаты повторных экспериментов использовали для получения усредненных кривых интенсивности $I(2\theta)$.

В полученные кривые $I(2\theta)$ вводили поправку на поляризацию излучения:

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\alpha_1) \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\alpha_1)} \text{ для медного излучения и } P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\alpha_2) \cos^2(2\theta)}{2}$$

для молибденового, где 2θ – угол дифракции, $\alpha_1 = 13.64^\circ$ и $\alpha_2 = 6.08^\circ$ – углы отражения германиевого и графитового кристаллов-монохроматоров соответственно.

Для удобства дальнейшей обработки кривые интенсивности масштабным коэффициентом m приводили к значениям, близким к сумме квадратов атомных амплитуд $\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2(S)$, где $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ – дифракционный вектор. Сумму квадратов атомных амплитуд вычисляли по данным [10], суммировали по формульной единице (ф. е.) стекла.

Интерференционные функции $i(S)$ находили по методике [11] в соответствии с выражением

$$i(S) = \frac{1}{j} \left(\frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2} - \left\langle \frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2} \right\rangle \right),$$

где j — нормирующий множитель. Значения суммы квадратов атомных амплитуд в тех точках S , в которых были заданы значения экспериментальных кривых интенсивности, находили с помощью программы, реализующей метод интерполяции кубическими сплайнами [12]. Среднюю линию $\left\langle \frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2} \right\rangle$ проводили либо вручную, либо с по-

мощью полинома 2–5 степени, аппроксимирующего значения кривой $\frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2}$, коэффициенты которого определяли методом наименьших квадратов [13]. Степень полинома подбирали так, чтобы получаемая интерференционная функция при больших значениях дифракционного вектора осциллировала около оси S . Проведение средней линии обеспечивало, во-первых, равенство площадей, ограниченных кривой $\frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2}$, над и под средней линией, т.е. $\int_0^{S_{\max}} i(S) dS = 0$, и, во-вторых, максимальную близость граничных значений нормирующего множителя j [11].

Нормированные $i(S)$, полученные на Cu- и Mo-излучении, демонстрировали хорошую корреляцию. Результирующая интерференционная функция состоит из двух частей: до точки $S = 6.12 \text{ \AA}^{-1}$ она представляет собой нормированную $i(S)$, полученную на медном излучении, после — нормированную $i(S)$, полученную на молибденовом излучении (рис. 1). Эта процедура позволила расширить диапазон экспериментальных значений S при расчете ФРРА по формуле

$$4\pi r^2 \rho(r)_{\text{эксп}} = 4\pi r^2 \frac{d}{M \cdot 1.65} \left(\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} K_i \right)^2 + \frac{2r}{\pi} \sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} K_i^2 \int_0^{S_{\max}} Si(S) \sin(Sr) dS. \quad (1)$$

Здесь $d = 4.7 \text{ г/см}^3$ — экспериментальная плотность стеклообразного AgGeAsSe_3 , M — относительная масса формульной единицы исследуемого стекла, K_i — относительные рассеивающие способности атомов. За единицу рассеяния был принят атом меди, т.к. в дальнейшем предполагается изучать структуру стекла при частичной замене серебра медью. Относительные рассеивающие способности других атомов вычисляли в соответствии с выражением, предложенным Вайнштейном [14]:

$$K_i^2 = \frac{\int_0^{S_{\max}} S^2 f_i^2(S) dS}{\int_0^{S_{\max}} S^2 f_{\text{Cu}}^2(S) dS}.$$

Расчеты по формуле (1) проведены с шагом по r $0.01 \text{ \AA}$ и шагом интегрирования по S $0.02 \text{ \AA}^{-1}$. Полученная экспериментальная ФРРА (рис. 2, кривая 1) имеет в области упорядочения $\sim 9 \text{ \AA}$ девять максимумов, положения которых: 2.45; 3.85; 4.70; 5.22; 5.74; 6.30; 6.88; 7.47 и $8.22 \text{ \AA}$. Точность определения положений максимумов $0.05 \text{ \AA}$.

Интерпретировали экспериментальную ФРРА, сравнивая ее с модельными кривыми, рассчитанными независимо от эксперимента. Модельные ФРРА строили методом

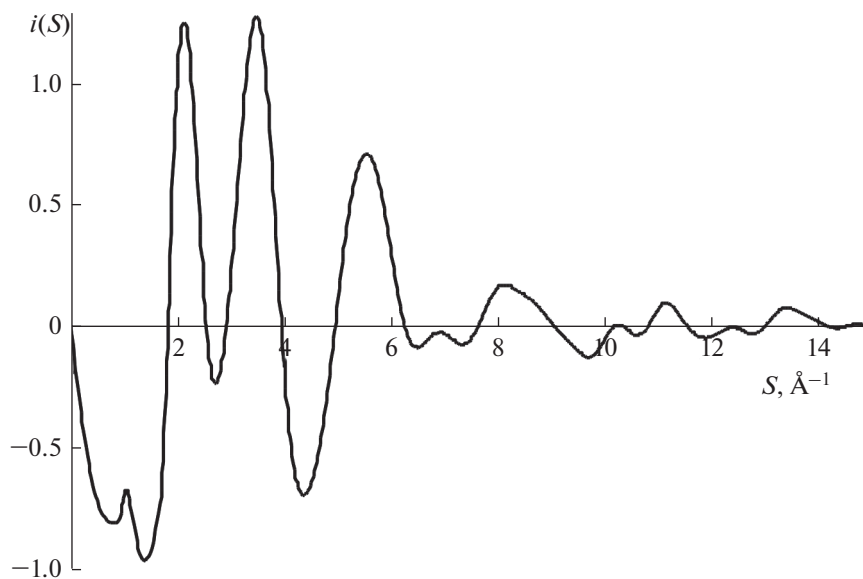


Рис. 1. Результирующая интерференционная функция стекла AgGeAsSe_3 .

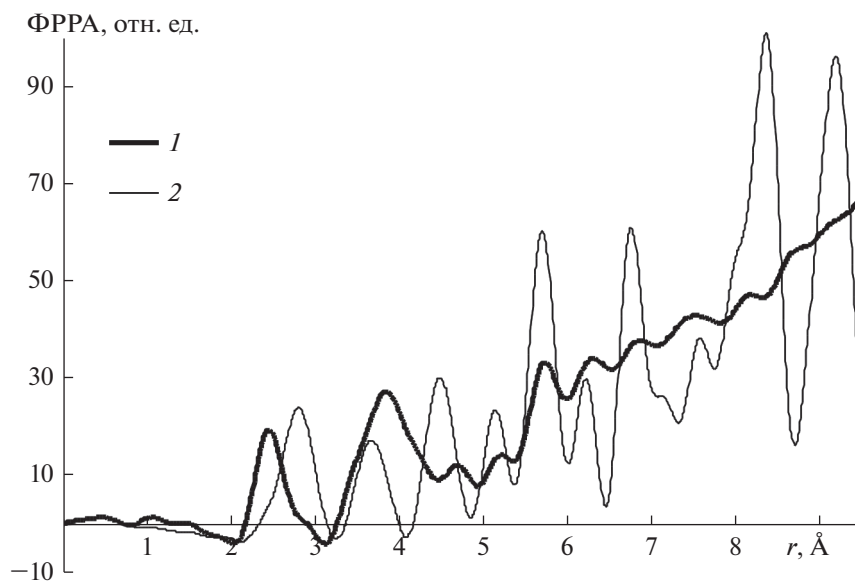


Рис. 2. Экспериментальная ФРРА стекла (1) и модельная ФРРА Ag_2Se (2) при статистическом заполнении пустот атомами Ag, приведенные к одному атому и одной параболе.

функций пар атомов аналогичным тому, который использовал Б.Е. Уоррен [15]. Модельные ФРРА в рамках фрагментарной модели строят не по координационным сферам, как в работе [15], а по межатомным расстояниям тех кристаллов, фрагменты

структур которых могут присутствовать в исследуемом стекле. Рассчитывают модельную ФРРА по формуле

$$4\pi r^2 \rho(r)_{\text{мод}} = \frac{2r}{\pi} \sum_{ij} \sum_{l=1}^n \underbrace{\frac{2N_{ij}^l}{r_{ij}^l} K_i K_j \int_0^{S_{\max}} \sin(Sr_{ij}^l) \sin(Sr) \exp\left(-\left(\alpha^2 + \frac{\sigma_{ij}^{l2}}{2}\right) S^2\right) dS}_{P_{ij}(r)}, \quad (2)$$

где фигурной скобкой выделена парная функция $P_{ij}(r)$.

Для интерпретации экспериментальной ФРРА с областью упорядочения ~ 10 Å межатомные расстояния r_{ij} в кристалле рассчитывают до 15 Å. Это позволяет избежать влияния обрыва массива межатомных расстояний на вид модельной ФРРА в области близкой к 10 Å. Кристаллографическая симметрия позволяет легко и точно определять $2N_{ij}$ — число межатомных расстояний между атомами i и j , приходящееся на формульную единицу [8]. Рассчитанные межатомные расстояния сортируют по типам, т.е. учитывают отдельно расстояния между одноименными атомами ii, jj и разноименными атомами ij . Близкие по величине и одинаковые по типу межатомные расстояния объединяют, определяя математическое ожидание $\bar{r}_{ij}$ и дисперсию σ_{ij}^2 , которая на два порядка меньше величины α^2 , учитывающей тепловые колебания атомов [16]. При объединении межатомных расстояний их $2N_{ij}$ суммируют.

В формуле (2) индекс ij означает суммирование по типам межатомных расстояний, l — суммирование по межатомным расстояниям одного типа, n — число межатомных расстояний одного типа после объединения. Сумма всех парных функций для межатомных расстояний одного типа представляет собой парциальный вклад этого типа межатомных расстояний в конечную модельную ФРРА. Детали расчета модельных ФРРА подробно изложены в [7, 8, 17]. Верхний предел интегрирования по S при расчете модели должен быть равен или немного больше верхнего предела интегрирования при расчете экспериментальной ФРРА.

Построенная таким образом модельная ФРРА также хорошо характеризует кристалл в гипотетическом аморфном состоянии, как дебаеграмма — поликристалл. Например, хорошо различаются модельные ФРРА всех кристаллических модификаций SiO_2 [9, 18], но только в высших координационных сферах. В области ближнего порядка они неразличимы, так как кристаллические модификации диоксида кремния (кроме стишовита) состоят из SiO_4 -тетраэдров.

Экспериментальная ФРРА, как и модельная, представляет собой радиальное сечение сферически симметричной функции межатомных расстояний. Положения максимумов и площади под ними соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям с учетом рассеивающей способности атомов, находящихся на концах межатомных векторов. Максимумы экспериментальной ФРРА нанодисперсного дифракционно-аморфного поликристалла (линейные размеры кристаллитов 10–20 Å) и модельной ФРРА его кристаллического аналога будут совпадать по положению, но различаться по наполнению, т.к. модель строится по межатомным расстояниям идеального кристалла, а в реальном образце присутствуют дефекты и границы раздела нанодисперсных кристаллитов. Поэтому основное внимание при анализе уделяется положениям максимумов кривых. Совпадение по положениям максимумов модельной и экспериментальной ФРРА во всей области упорядочения говорит о присутствии в исследуемом стекле фрагментов структуры той кристаллической фазы, по межатомным расстояниям которой построена модель.

Экспериментальную и модельные ФРРА рассчитывают на одну формульную единицу. Сравнивать кривые следует после приведения их к одному усредненному атому и параболе, соответствующей экспериментальной ФРРА [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полупроводниковое стекло AgGeAsSe_3 обладает высокой ионной проводимостью. Среди двойных и тройных соединений системы Ag-Ge-As-Se большой ионной проводимостью обладает высокотемпературная модификация Ag_2Se . Предположили, что ионная проводимость стекла обусловлена наличием в его атомном строении фрагментов структуры этого соединения. Согласно [19] структура высокотемпературной модификации Ag_2Se (пространственная группа $Im\bar{3}m$, параметр элементарной ячейки $a = 5.006 \text{ \AA}$) представляет собой оцк решетку, построенную атомами селена, в которой из 18 тетраэдрических и октаэдрических пустот атомы серебра статистически занимают только 4. Построить модельную ФРРА без точных координат атомов невозможно. Имитировать статистическое заполнение пустот можно, например, “размазав” атомы серебра по всем тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам, т.е. поместив в каждую из них $\frac{2}{9}$ атома серебра. Это позволяет сохранить правильную формулу соединения.

Модельная ФРРА, построенная по таким структурным данным без учета коротких расстояний между атомами Ag, расположенными в соседних тетраэдрических пустотах ($1.77 \text{ \AA}$) и в соседних тетраэдрической и октаэдрической пустотах ($1.25 \text{ \AA}$), существенно отличалась от экспериментальной ФРРА исследуемого стекла по положению первого максимума (рис. 2). Радиус первой координационной сферы модели $2.8 \text{ \AA}$, а у экспериментальной кривой — $2.45 \text{ \AA}$.

Получить статистическое заполнение тетраэдрических и октаэдрических пустот с точным положением атомов Ag в ячейке можно, предположив, что реальная структура кристалла описывается некоторой суперячейкой, состоящей из нескольких оцк ячеек, образованных атомами селена, в каждой из которых атомы серебра по-разному заполняют пустоты, не нарушая формулу соединения. Такой подход оказался более перспективным, так как позволял заполнять тетраэдрические и октаэдрические пустоты в разных пропорциях. Были созданы пять суперячеек: все катионы занимают только тетраэдрические или только октаэдрические пустоты (рис. 3а и 3б); три атома Ag занимают тетраэдрические пустоты, а один — октаэдрическую, и наоборот; в тетраэдрических и октаэдрических пустотах находятся по два атома серебра (рис. 3б). Такой подход не противоречит литературным данным, согласно которым с повышением температуры октаэдрические пустоты освобождаются полностью [19]. Атомы Ag располагали в суперячейке таким образом, чтобы ее можно было транслировать по всем трем направлениям, и чтобы в ней отсутствовали короткие межатомные расстояния Ag-Ag (1.25 и $1.77 \text{ \AA}$). Пространственные группы модельных кристаллов специально не определяли. Расчет межатомных расстояний проводили для всех атомов в суперячейке. По идентичности массивов межатомных расстояний определяли число независимых атомов каждого сорта и их кратности позиций.

Четыре из пяти построенных модельных ФРРА отличались от эксперимента уже в первой координационной сфере. Две из них представлены на рис. 4 (кривые 2, 3). Ближе всего к экспериментальной ФРРА по положению первого максимума оказалась модель, построенная по межатомным расстояниям кристалла, в суперячейке которого атомы серебра занимали только октаэдрические пустоты (рис. 4, кривые 1, 4), но эта суперячейка противоречила данным работы [19]. В результате нами был сделан вывод, что фрагменты структуры высокотемпературной фазы Ag_2Se в исследуемом стекле отсутствуют.

По нашим данным, при частичной кристаллизации стекла AgGeAsSe_3 выделяется низкотемпературная модификация соединения Ag_8GeSe_6 (пространственная группа $Pmn2_1$, параметры элементарной ячейки $a = 7.823 \text{ \AA}$, $b = 7.712 \text{ \AA}$, $c = 10.885 \text{ \AA}$). Модельная ФРРА, построенная по структурным данным этого кристалла [20], значительно

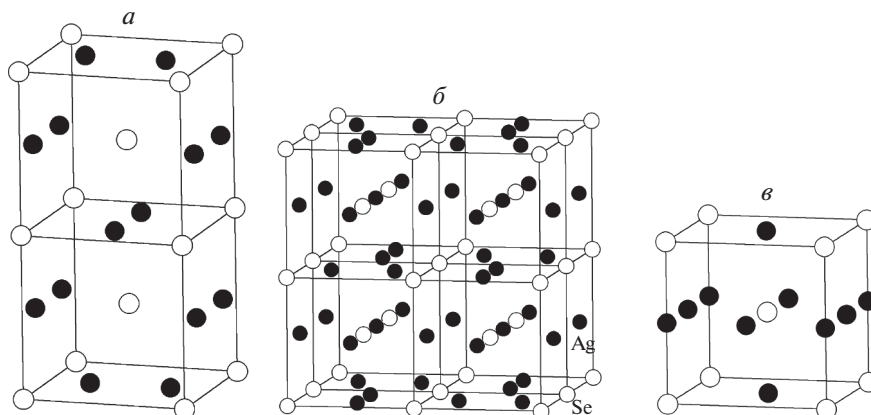


Рис. 3. Суперячейки структуры Ag_2Se , в которых атомы Ag занимают только тетраэдрические пустоты (а); 2 тетраэдрические и 2 октаэдрические пустоты (б); только октаэдрические пустоты (в).

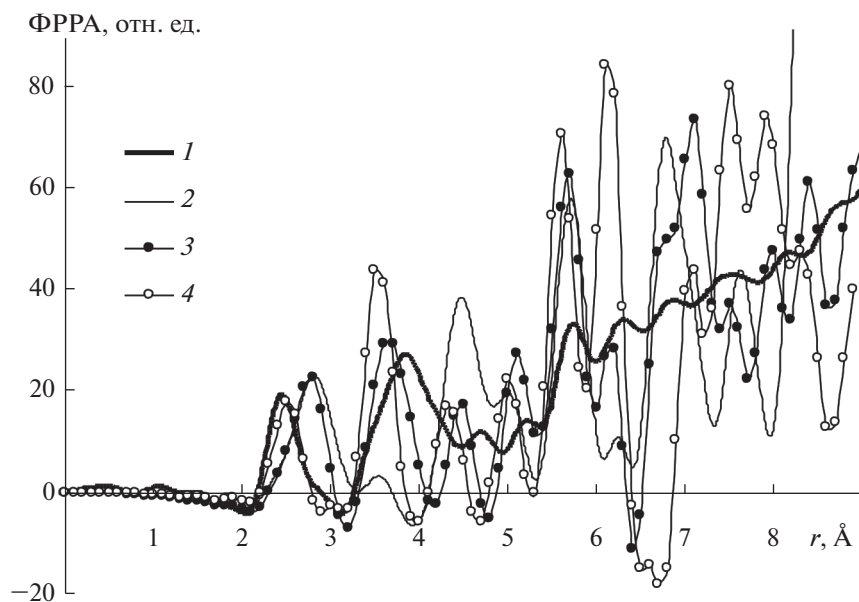


Рис. 4. Экспериментальная ФРРА стекла (1) и модельные ФРРА Ag_2Se , построенные по межатомным расстояниям кристаллов, в суперячейках которых атомы Ag занимают только тетраэдрические пустоты (2); 2 тетраэдрические и 2 октаэдрические пустоты (3); только октаэдрические пустоты (4), приведенные к одному атому и одной параболе.

отличалась от экспериментальной кривой уже в области ближнего порядка (рис. 5). Положение первого максимума модели ($2.68 \text{ \AA}$) заметно превышало кратчайшее межатомное расстояние в исследуемом стекле ($2.45 \text{ \AA}$), а второй максимум ($3.13 \text{ \AA}$) прихо-

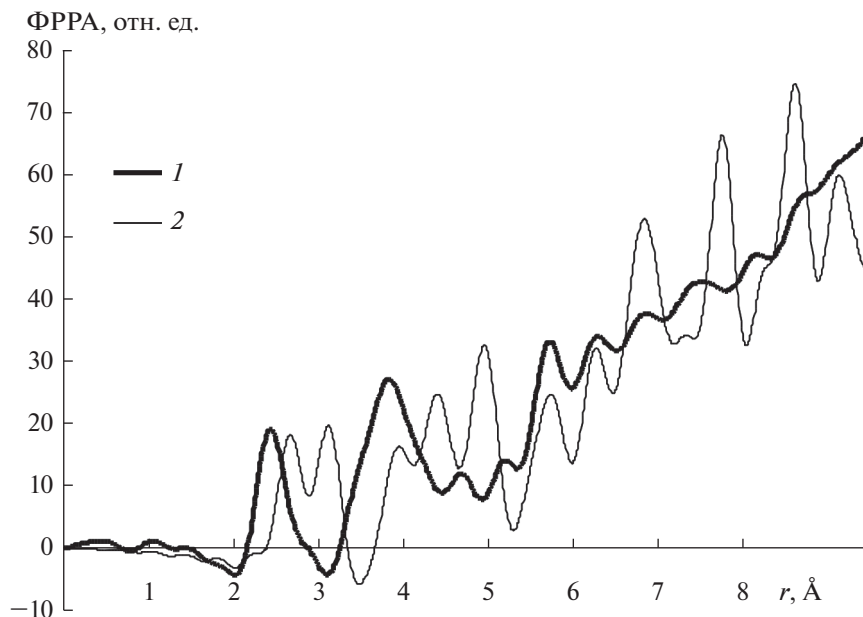


Рис. 5. Экспериментальная ФРРА стекла (1) и модельная ФРРА низкотемпературной модификации Ag_8GeSe_6 (2), приведенные к одному атому и одной параболе.

дился на минимум экспериментальной ФРРА. Следовательно, стеклообразный AgGeAsSe_3 не содержит структурных фрагментов этого соединения.

Хорошее совпадение с экспериментом по положению максимумов первых трех координационных сфер показала модельная ФРРА соединения AgSe (пространственная группа $F-43m$, параметр элементарной ячейки $a = 5.65 \text{ \AA}$) со структурой сфалерита, найденного авторами работы [21] (рис. 6, кривые 1, 2). Было сделано предположение, что в основе структуры исследуемого стекла лежат тетраэдры, образованные в основном атомами селена вокруг атомов германия и серебра. Соединением, в котором существуют такие тетраэдры, оказался близкий по составу к исследуемому нами стеклу моноклинный CuAgGeSe_3 (пространственная группа Cc , параметры элементарной ячейки $a = 6.776 \text{ \AA}$, $b = 11.901 \text{ \AA}$, $c = 6.772 \text{ \AA}$, $\beta = 108.2^\circ$) с искаженной сфалеритной структурой [22]. В этом кристалле атомы металлов и германия находятся в несколько деформированных тетраэдрах из атомов селена, соединенных между собой вершинами. Хорошая корреляция по положению максимумов первых четырех координационных сфер модельной и экспериментальной ФРРА (рис. 6, кривые 1, 3) еще раз подтвердила наличие тетраэдрической координации атомов серебра и германия в стеклообразном AgGeAsSe_3 . Отсутствие корреляции экспериментальной и модельных ФРРА в высших координационных сферах говорит о том, что пространственная упаковка тетраэдров в исследуемом стекле не является сфалеритоподобной.

Самой близкой к исследуемому стеклу оказалась структура соединения GeAsSe [23] (пространственная группа $Pnna$, параметры элементарной ячейки $a = 5.062 \text{ \AA}$, $b = 10.117 \text{ \AA}$, $c = 11.687 \text{ \AA}$). Максимумы модельной ФРРА, построенной по межатомным расстояниям этого слоистого кристалла, хорошо коррелируют по положениям с максимумами экспериментальной ФРРА во всей области упорядочения $\sim 9 \text{ \AA}$ (рис. 7, кри-

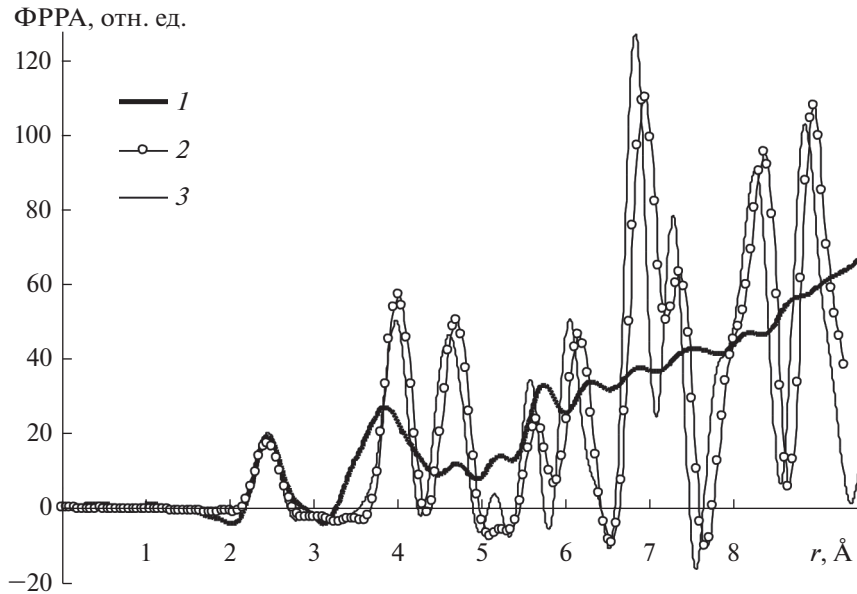


Рис. 6. Экспериментальная ФРРА стекла (1) и модельные ФРРА AgSe (2) и CuAgGeSe₃ (3), приведенные к одному атому и одной параболе.

вые 1 и 2). Только максимум модели при $r = 7.14 \text{ Å}$ (образованный межслоевыми меж-атомными расстояниями) приходится на минимум экспериментальной кривой.

В элементарной ячейке кристалла GeAsSe находятся два слоя, образованные искаженными селено-мышьяковистыми тетраэдрами с атомами германия внутри. Слои имеют толщину в один тетраэдр. Внутри слоев тетраэдры связаны вершинами (рис. 8). Между слоями действуют силы Ван-дер-Ваальса. Минимальное межслоевое расстояние 3.59 Å . Упаковку тетраэдров в этой структуре определяет атом мышьяка. Он всегда имеет три связи: одну с другим атомом мышьяка 2.44 Å и две с атомами германия, находящимися в соседних тетраэдрах 2.43 и 2.45 Å . Каждый атом мышьяка связывает два тетраэдра. Два связанных между собой атома мышьяка образуют группу из четырех тетраэдров, размеры которой сравнимы с областью упорядочения стеклообразного AgGeAsSe₃.

Экспериментальную ФРРА стекла сравнили с модельной ФРРА, рассчитанной по внутрислоевым межатомным расстояниям в структуре GeAsSe (рис. 7, кривые 1, 3). Несмотря на то, что в этом соединении отсутствуют атомы серебра, модель хорошо объясняет положения максимумов экспериментальной кривой во всей области упорядочения, кроме одного при $r = 7.47 \text{ Å}$. Это означает, что в структуре стекла присутствуют фрагменты еще одной фазы.

Среди многочисленных модельных ФРРА, построенных по межатомным расстояниям кристаллов системы Ag—Ge—As—Se, лишь одна, рассчитанная по структурным данным моноклинного GeSe₂ [24], имела максимум в этой области r и не противоречила экспериментальной ФРРА по положениям первых максимумов. Это соединение было обнаружено авторами [25] при кристаллизации стекол аналогичного сложного состава. Его присутствие в стеклах Ag_x(GeSe)_{100-x} предполагалось в работе [26].

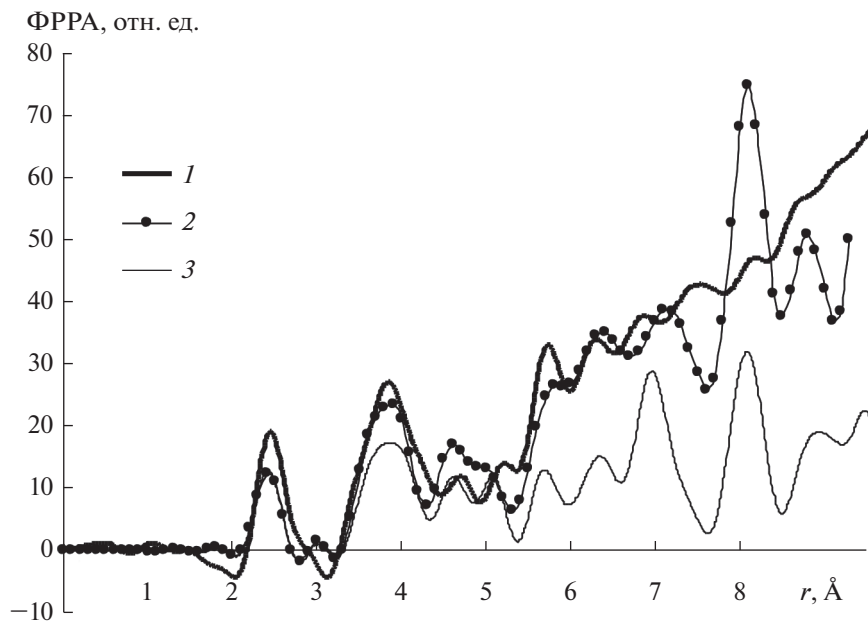


Рис. 7. Экспериментальная ФРРА стекла (1), модельная ФРРА GeAsSe (2) и модельная ФРРА (3), построенная по внутрислоевым межатомным расстояниям в структуре GeAsSe, приведенные к одному атому.

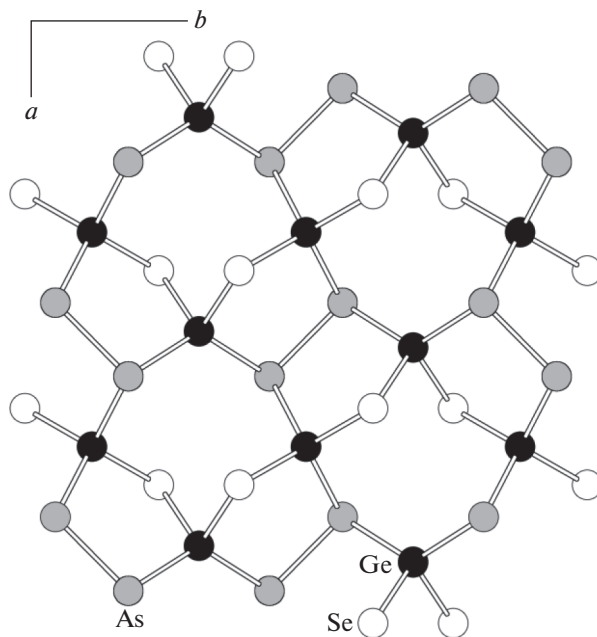


Рис. 8. Проекция одного слоя в структуре GeAsSe на плоскость ab .

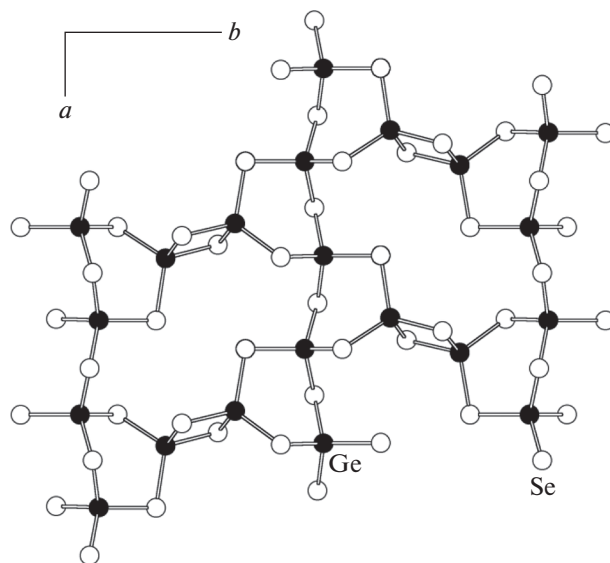


Рис. 9. Проекция одного слоя в структуре GeSe_2 на плоскость ab .

Структура соединения GeSe_2 (пространственная группа $P2_1/c$, параметры элементарной ячейки $a = 7.016 \text{ \AA}$, $b = 16.796 \text{ \AA}$, $c = 11.831 \text{ \AA}$, $\beta = 90.65^\circ$) слоистая и состоит из искаженных селеновых тетраэдров с атомами германия внутри. В элементарной ячейке находятся два тетраэдрических слоя, связанных силами Ван-дер-Ваальса. Минимальное расстояние между слоями $3.54 \text{ \AA}$. Селеновые тетраэдры связаны как вершинами, так и ребрами (рис. 9). Каждый из двух связанных общим ребром тетраэдров соединяется вершинами с двумя другими тетраэдрами. Провели расчет модельной ФРРА по внутрислоевым межатомным расстояниям в этой структуре.

На рис. 10 представлены две модельные ФРРА, вычисленные по внутрислоевым межатомным расстояниям в структурах GeAsSe и GeSe_2 , которые объясняют положения всех максимумов экспериментальной кривой. Это говорит о том, что наиболее вероятные межатомные расстояния в стекле соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям в структурных фрагментах GeAsSe и GeSe_2 . Сложив формульные единицы этих соединений, получим $\text{GeAsSe} + \text{GeSe}_2 = \text{Ge}_2\text{AsSe}_3$. Заменяв один атом германия атомом серебра, приходим к формуле исследуемого стекла AgGeAsSe_3 . Присутствие атомов Ag подтверждает спектральный анализ, а также положение первого максимума экспериментальной ФРРА, который соответствует межатомному расстоянию $\text{Ag}-\text{Se}$ в структуре AgSe (см. рис. 6). Таким образом, можно предположить, что атомы серебра замещают атомы германия в тетраэдрах из атомов селена и мышьяка.

Наличие ионной проводимости в стеклообразном AgGeAsSe_3 можно понять, рассмотрев более внимательно структуру слоев в GeAsSe и GeSe_2 , которые представлены на рис. 8 и 9. Оба слоя имеют большие (размером в тетраэдр и больше) полости, в которые легко может поместиться такой тяжелый атом, как серебро. Вполне возможно, что именно “ажурное” строение слоев в обеих структурах обеспечивает возможность быстрого ионного переноса в этом стекле.

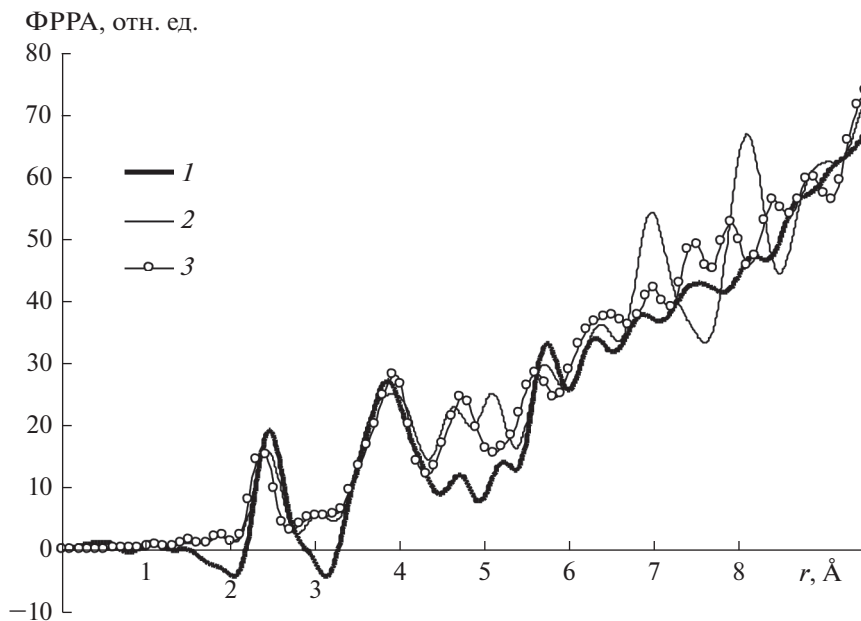


Рис. 10. Экспериментальная ФРПА стекла (1) и модельные ФРПА, построенные по внутрислоевым меж-атомным расстояниям в структурах GeAsSe (2) и GeSe₂ (3), приведенные к одному атому и одной параболе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальная функция радиального распределения атомов стеклообразного AgGeAsSe₃, полученная на основе двух экспериментальных кривых интенсивности, снятых на монохроматизированных медном и молибденовом излучениях, интерпретирована с помощью фрагментарной модели. Экспериментальная ФРПА имеет область упорядочения ~ 9 Å и содержит девять хорошо выраженных максимумов. Ее сравнивали с модельными ФРПА, рассчитанными по межатомным расстояниям двойных и тройных кристаллов системы Ag–Ge–As–Se. Несмотря на то, что при частичной кристаллизации стекла образуется низкотемпературная модификация соединения Ag₈GeSe₆, фрагментов структуры этой фазы в стекле не обнаружено. Сравнение модельных ФРПА, рассчитанных по структурным данным соединений AgSe (структура сфалерита) и CuAgGeSe₃ (искаженная структура сфалерита), с экспериментальной кривой показало, что атомы серебра и германия в стекле имеют тетраэдрическую координацию. Упаковка селеновых и селено-мышьяковистых тетраэдров с атомами германия и серебра внутри в исследуемом стекле соответствует их упаковке в структурных фрагментах соединений GeAsSe и GeSe₂. Тетраэдрические слои в этих двух структурах имеют “ажурное” строение и содержат большие, сравнимые по размеру с тетраэдрами, пустоты. Атомы серебра могут как замещать атомы германия в тетраэдрах из селена, так и находиться в пустотах, а также перемещаться по ним, обеспечивая ионную проводимость стекла. Структурных фрагментов ионопроводящей высокотемпературной фазы Ag₂Se в исследуемом стекле не обнаружено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. Edited by J.-L. Adam, X. Zhang. Woodhead Publishing, 2014. 704 p.
2. Singh A.K., Jen T.-C. Chalcogenide. Carbon Nanotubes and Graphene Composites. London—New York: CRC Press, 2021. 293 p.
3. Иванов-Шуц А.К., Мулин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. 616 с.
4. Kawamura J., Asayama R., Kuwata N., Kamishima O. Ionic transport in glass and polymer: Hierarchical structure and dynamics. In book “Physics of Solid State Ionics”. Edited by T. Sakuma and H. Takahashi. Research Signpost, 2006. P. 193–246.
5. Баранова Е.Р., Кобелев Л.Я., Злоказов В.Б. и др. Патент РФ № 2066076.
6. Melnikova N., Kheifets O., Babushkin A., Sukhanova G. Transport properties of amorphous chalcogenides in the system Cu—Ag—Ge—As—Se in a broad range of temperatures and pressures // European Physics Journal (EPJ) Web of Conferences. 2011. V. 15. P. 03004.
7. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лихач Н.И. Дифракционные методы анализа нанодисперсных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 4. С. 27–31.
8. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н. Фрагментарная модель как метод фазового анализа дифракционно-аморфных материалов // Журн. структурной химии. 2009. Т. 50. ПРИЛОЖЕНИЕ. С. 100–106.
9. Aleinikova K.B., Zinchenko E.N., Zmeikin A.A. Application of fragmentary model to analysis of the atomic structure of amorphous materials // J. of Physics: Conference Series. 2021. V. 1942. P. 012011.
10. Cromer D.T., Waber J.T. Scattering Factors Computed from Relativistic Dirac-Slater Wave Functions // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 104–109.
11. Набитович И.Д., Стецов Я.И., Волощук Я.В. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния электронов // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 4. С. 584–590.
12. Мак-Кракен Д., Дорн У. Численные методы и программирование на Фортране. М.: Мир, 1977. 584 с.
13. Фаддеев М.А., Марков К.А. Численные методы. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2005. 156 с.
14. Вайнштейн Б.К. К теории метода радиального распределения // Кристаллография. 1957. Т. 2. № 1. С. 29–37.
15. Уоррен Б.Е. Рентгеновские исследования структуры стекол // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 6. С. 1264–1273.
16. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. II. М.: Изд-во МГУ, 1960. 632 с.
17. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А. Особенности атомного строения аморфного сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 5. С. 543–553.
18. Aleinikova K.B., Likhach N.I. Fragmentary Model as Applied to Analysis of Spectroscopically Pure Vitreous SiO_2 // Glass Phys. Chem. 2005. V. 31. P. 648–655.
19. Oliveria M., McMullan R.K., Wuensch B.J. Single crystal neutron diffraction analysis of the cation distribution in the high-temperature phases $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$, $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$, and $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. P. 1332–1337.
20. Carre D., Ollitrault-Fichet R., Flahaut J. Structure de Ag_8GeSe_6 beta // Acta Cryst. B. 1980. V. 36. P. 245–249.
21. Нуриев И.Р., Имамов Р.М., Шафизаде Р.Б. О структуре новой кубической фазы в системе Ag—Se // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 1028–1030.
22. Villarreal M.A., de Chalraud L.M., Fernandez B.J. et al. Preparation and electrical characterization of the compound CuAgGeSe_3 // Journal of Physics: Conference Series. 2009. V. 167. P. 012045.
23. Hulliger F., Siegrist T. The crystal structure of GeAsSe // Materials Research Bulletin. 1981. V. 16. P. 1245–1251.
24. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von Germaniumdiselenid // Acta Cryst. B. 1976. V. 32. P. 2726–2728.
25. Pradel A., Piarristeguy A.A. Ag-conducting chalcogenide glasses: applications in programmable metallization cells. In book “Nanostructured Materials for advanced Technological Application”. Netherlands: Springer, 2009. P. 435–444.
26. Cuello G.J., Piarristeguy A.A., Fernandez-Martinez A. et al. Structure of chalcogenide glasses by neutron diffraction // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353. P. 729–732.