

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ SiO_2 И As_2S_3

Алейникова К.Б. (zinchenko@phys.vsu.ru), Зинченко Е.Н.
(zinchenko@phys.vsu.ru) Лихач Н.И.
Воронежский государственный университет

ATOMIC STRUCTURE OF VITREOUS SiO_2 AND As_2S_3

Aleynikova K.B., Zinchenko E.N., Likhach N.I.
Voronezh State University

Для анализа экспериментальных функций радиального распределения атомов (ФРРА), рассчитанных по данным рентгендифракционного эксперимента (Cu и Mo K- α излучение, монохроматор на вторичном луче), полученного от стеклообразных SiO_2 (контейнер при проведении диффузии в кремнии) и As_2S_3 , (получен Л. Н. Блиновым, СПбГТУ) была применена фрагментарная модель [1], особенность которой заключается в том, что экспериментальную ФРРА сравнивают с модельными, рассчитанными по полным кристаллоструктурным данным всех известных структур кристаллов-аналогов. Учет тонкой структуры диффузных максимумов позволил получить в экспериментальных ФРРА хорошо выраженную область упорядочения ~ 1 нм. Сравнение положений максимумов модели с экспериментом проводили во всей области упорядочения.

Чтобы проанализировать экспериментальную ФРРА кварцевого стекла были построены модельные ФРРА всех известных кристаллических модификаций оксида кремния: α - и β -кварца, α - и β -кристобалита, α - и β -тридимита, коэсита и стишовита. Сравнение между собой всех модельных ФРРА показало, что в первых трех координационных сферах существенное отличие есть только у стишовита, который имеет октаэдрическую координацию кремния. Положение его первого максимума (1.78 \AA) находится на большем расстоянии, чем экспериментальный (1.62 \AA), что превышает ошибку эксперимента. Стишовит из дальнейшего анализа был исключен. Самый маленький радиус первой координационной сферы (1.58 \AA) оказался у β -кристобалита и β -тридимита, структуры которых соответствуют упаковке SiO_4 -тетраэдров по алмазному принципу и вюрцитному. В этих же структурах минимальны и среднестатистические расстояния кислород-кислород по ребру тетраэдра (2.54 \AA), в других структурах это расстояние несколько превышает 2.6 \AA . Радиус третьей координационной сферы (расстояние Si-Si в соседних тетраэдрах) у всех модификаций оказался практически одинаков (3.1 \AA), несмотря на все искажения, характерные

для разных структур. Модельные ФРРА, построенные по структурным данным разных модификаций оксида кремния, были хорошо различимы только по высшим координационным сферам. Сравнивая модельные ФРРА с экспериментом, следили за тем, чтобы максимумы модели не приходились на минимумы эксперимента, но на экспериментальной ФРРА могло быть больше максимумов, чем на любой одной модели. Такой анализ позволил сделать вывод, что в стекле на основе SiO_2 присутствуют «микрорекристаллы», а точнее нанокристаллиты, двух фаз: β -кварца и β -тридимита. В структуре исследуемого нами кварцевого стекла спиральные цепи из SiO_4 -тетраэдров, направленные по гексагональной оси «с» β -кварца, сохраняются, а также остается таким же как в кристалле так называемый «шарнирный» угол Si-O-Si.

В структуре стеклообразного As_2S_3 нанокристаллитов, сохраняющих все межатомные расстояния, присутствующие в элементарной ячейке кристалла-аналога, не найдено. Первоначально экспериментальную ФРРА сравнивали с моделью, рассчитанной по структурным данным устойчивого минерала – аурипигмента, имеющего тот же состав, что и стекло. Не все максимумы модельной ФРРА хорошо согласовались с экспериментом. Часть максимумов модели на экспериментальной ФРРА отсутствовала, т.е. межатомные расстояния, характерные для кристаллической формы в стеклообразном состоянии отсутствовали. Однако присутствовали другие, несвойственные кристаллическому As_2S_3 . Попытки найти другой кристалл-аналог, который мог бы полностью описать все максимумы экспериментальной ФРРА не увенчались успехом. В молекулярных кристаллах других фаз присутствовали связи As-As, которые вносили заметное искажение в первую координационную сферу модели, делая ее непохожей на экспериментальную, при этом нарушался одновременно и состав стекла. Для анализа атомной структуры стеклообразного As_2S_3 пришлось строить модельные ФРРА, выделяя отдельные структурные фрагменты кристаллов-аналогов. Таким образом, было показано, что в структуре стеклообразного As_2S_3 сохраняются гофрированные слои, свойственные структуре аурипигмента и полностью разрушаются межслоевые межатомные расстояния. Гофрированные слои скрепляют молекулы, характерные для структуры As_4S_5 . Упаковка молекул в стекле соответствует их упаковке в кристалле по оси «b».

Таким образом, оба стекла оказались «двухфазными». Кварцевое стекло содержит нанокристаллы β -кварца и β -тридимита, а стекло на основе As_2S_3 только фрагменты структур двух фаз: аурипигмента и As_4S_5 . В докладе будет подробно представлен метод построения моделей и техника проведения анализа.

1. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лихач Н.И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 4. С. 27.