

ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ СТЕКОЛ

Алейникова К.Б. (xenale@mail.ru), Зинченко Е.Н. (zinchenko@vsu.ru)

Воронежский государственный университет

PROPERTIES OF ATOMIC STRUCTURE OF SOME GLASSES

Aleynikova K.B., Zinchenko E.N.

Voronezh State University

Атомную структуру стекол изучали, анализируя функции радиального распределения атомов (ФРРА) с помощью фрагментарной модели. Четкие, хорошо разрешенные ФРРА получали благодаря использованию двух излучений: «мягкого» медного и «жесткого» молибденового или серебряного. Практически все ФРРА, полученные от разных стекол, имели область упорядочения ~ 1 нм. Для интерпретации экспериментальных ФРРА независимо от эксперимента строили модельные ФРРА, используя полные кристаллоструктурные данные всех возможных кристаллических аналогов, образование которых возможно при элементном составе исследуемых стекол, в соответствии с методикой, изложенной в (Алейникова, 2005; Алейникова, 2009). Анализ заключается в сопоставлении положений максимумов экспериментальных ФРРА с модельными ФРРА кристаллических аналогов. Положения максимумов модельных ФРРА и их наполнение соответствует наиболее вероятным межатомным расстояниям в кристалле-аналоге, и также однозначно характеризуют кристалл-аналог в гипотетическом аморфном состоянии, как межплоскостные расстояния и интенсивности характеризуют обычный поликристалл. Сравнивая по положению максимумов экспериментальные ФРРА с модельными, можно проводить своеобразный «фазовый» анализ стекол, находя в них либо нанокристаллиты (микрорекристаллитная модель), либо фрагменты структур кристаллов-аналогов (цепи, слои, молекулы). Модельные и экспериментальные ФРРА не могут совпадать полностью, так как модель строится по структурным данным идеального кристалла, а экспериментальная ФРРА построена по дифракционным данным реального образца, содержащего все возможные дефекты структуры. Особенное преимущество фрагментарной модели при исследовании атомной структуры стекол заключается в том, что можно выявлять те межатомные расстояния, которые разрушаются при стекловании.

Одним из первых стекол, проанализированных с помощью фрагментарной модели, было спектрально чистое кварцевое стекло, которое не кристаллизовалось при выдержке при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов (Алейникова, 2005). Заметим, что модельные ФРРА всех кристаллических модификаций диоксида кремния имели практически одинаковые три первых координационных сферы, но были хорошо различимы по положению максимумов в области среднего порядка. Положения этих максимумов лучше

всего коррелировали с максимумами модельной ФРРА, построенной по кристаллоструктурным данным β -кварца. Характерной особенностью структуры β -кварца являются винтовые цепи из кремний-кислородных тетраэдров, идущие вдоль оси 6 порядка с характерными для винтового шага межатомными расстояниями. В стекле сохраняются, по меньшей мере, три витка такой цепи. Однако, не все максимумы эксперимента могла объяснить модельная ФРРА β -кварца. Дальнейшие исследования показали, что в структуре кварцевого стекла присутствуют структурные блоки β -тридимита.

Экспериментальная ФРРА, полученная от зеленого светофильтра, содержащего наряду с натрием примеси хрома и вольфрама, существенно отличалась от экспериментальной ФРРА кварцевого стекла. Анализ показал, что ФРРА зеленого светофильтра лучше всего описывает модель, построенная по структурным данным коэзита.

Исследование структуры щелочных триборатных стекол $(Me)V_3O_5$, где Me (Li, Na, Cs) показало, что практически все они имеют структуру подобную их кристаллическим аналогам (Алейникова, 2009). В борокислородном каркасе литиевого стекла сохраняются тетраэдры и треугольники идентичные кристаллическим формам. Внутри триборатных групп, связанных атомом кислорода, межатомные расстояния кислород-кислород сохраняются, а между несвязанными триборатными группами – разрушаются. Исследование цезиевого стекла показало, что катионные сетки в стекле и кристалле-аналоге очень близки, хотя расстояния между атомами цезия, в стекле несколько больше, чем в кристалле-аналоге. В натриевом стекле в основном сохраняется структура α -модификации трибората натрия. Стекло, содержащее рубидий, имело более сложный состав $Rb_2V_{12}O_{19}$. Положения максимумов экспериментальной ФРРА этого стекла в области $r < 5.5 \text{ \AA}$ хорошо объясняют межатомные расстояния, свойственные β -модификации кристаллического $Rb_2O \cdot 5(B_2O_3)$.

До сих пор анализируемые экспериментальные ФРРА сравнивали с модельными, построенными по полным кристаллоструктурным данным кристалла-аналога, т.е. под фрагментом структуры подразумевалась вся элементарная ячейка. Необходимость расчета модельных ФРРА для отдельных частей кристаллической структуры (структурных фрагментов) возникла при анализе экспериментальных ФРРА классического полупроводникового стекла As_2S_3 (Алейникова, 2008) и стекла состава $AgGeAsSe_3$ (Зинченко, 2014).

Применение фрагментарной модели к анализу атомной структуры стеклообразного As_2S_3 показало, что она состоит из гофрированных слоев, свойственных структуре аурипигмента. Гофрированные слои скрепляют молекулы, из которых состоит структура As_4S_5 . Структура полупроводникового ионнопроводящего стекла состава $AgGeAsSe_3$ практически полностью соответствовала слоям, образованным тетраэдрами из атомов мышьяка и селена с атомами германия внутри, из которых состоит кристалл соединения $GeAsSe$. Серебро заменяет часть атомов германия внутри тетраэдров, вершины которых при данном составе стекла большей частью занимают атомы селена. Таким образом, структура стекла может представлять собой мозаику из фрагментов

структур тех фаз, образование которых не противоречит его элементному составу.

Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лихач Н.И. Дифракционные методы анализа нанодисперсных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. № 4. с. 27-31.

Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н. Фрагментарная модель как метод фазового анализа дифракционно-аморфных материалов // ЖСХ. 2009. Приложение. с. 100-106.

Алейникова К.Б., Лихач Н.И. Применение фрагментарной модели для анализа спектрально-чистого стеклообразного SiO_2 // ФХС. 2005. № 5. с. 888-898. *Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Бубнова Р.С., Георгиевская М.И., Филатов С.К.* Строение стеклообразных триборатов лития и цезия // ФХС. 2009. № 3. с. 365-373. *Алейникова К.Б., Лихач Н.И., Зинченко Е.Н.* Фрагментарная модель стеклообразного As_2S_3 // ФХС. 2008. № 3. с. 360-368.

Зинченко Е.Н., Алейникова К.Б., Мельникова Н.В., Саввин А.В. Анализ атомной структуры полупроводникового стекла AgGeAsSe_3 . Сборник трудов IX Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Санкт-Петербург. 7-10 июля 2014. с. 175-176.