

УДК 541.6

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА НА ТЕМПЕРАТУРУ РАЗМЯГЧЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ С ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ¹

© 2023 г. Ю. С. Тверьянович^а, Т. Р. Фазлетдинов^а, В. В. Томаев^{б, с, *}

^аСанкт-Петербургский государственный университет,

Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, Петродворец, 198504 Россия

^бСанкт-Петербургский технологический институт (технический университет),

Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^сСанкт-Петербургский горный университет, 21-я линия В.О., 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: tvaza@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 26.11.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Приведен анализ изменения температуры размягчения халькогенидных стекол с ионной проводимостью по серебру от содержания его халькогенидов. Предложено объяснение особенностей изменения температуры размягчения стекол на основе халькогенидов серебра сосуществованием ковалентных связей серебро–халькоген (Ag–Ch) и металлофильных связей серебро–серебро (Ag–Ag). Большое количество рассмотренных систем демонстрирует общую закономерность, позволяющую считать, что степень связности серебра в сетке ХГС в силу формирования им помимо ковалентных металлофильных связей действительно превосходит его формальную степень окисления. Предполагается, что металлофильные взаимодействия оказывают влияние не только на температуру размягчения, но и на изменение многих других важных свойств в указанных стеклах, включая механизм ионного переноса по серебру.

Ключевые слова: халькогениды серебра, халькогенидные стекла, ионная проводимость, пластичность, металлофильные связи, ионы серебра, сетка стекла

DOI: 10.31857/S042485702308008X, EDN: XYELBG

ВВЕДЕНИЕ

Все халькогенидные стекла (ХГС), содержащие достаточно большое количество (обычно более 10 мол. %) халькогенидов серебра обладают ионной проводимостью [1–4]. Халькогениды серебра, как было недавно обнаружено [5, 6], обладают аномально высокой пластичностью, что противоречит ковалентной природе связей серебро–халькоген (Ag–Ch). Этот эффект объясняется формированием, помимо направленных ковалентных связей Ag–Ch, ненаправленных металлофильных связей Ag–Ag [6, 7]. Так как природа связей не меняется при переходе от кристаллической структуры к стеклообразной, можно предположить, что в ХГС при достаточно высоком содержании халькогенидов серебра также появятся металлофильные взаимодействия. Действительно, показано [8], что введение Ag₂Se в стекло си-

стемы Sb₂Se₃–GeSe₂ приводит к значительному увеличению пластичности. Концепция существования металлофильных связей в халькогенидных стеклах является новой и поэтому нуждается во всестороннем рассмотрении и дополнительных обоснованиях.

Как сказано выше, атомы серебра в ХГС помимо ковалентных связей с халькогенами формируют металлофильные связи друг с другом. Это означает, что при определении степени связности сетки стекла (среднего координационного числа), атомам серебра следует приписывать координационное число, в отличие от других металлов со степенью окисления 1, больше 1. На высокое координационное число Ag в сетке ХГС указывается и в ряде прямых структурных исследований [1–3, 9–12]. Каким образом это сказывается на физико-химических свойствах ХГС? Известно, что увеличение среднего координационного числа сетки стекла (*Z*) ведет к росту температуры размягчения (*T_g*) [13–16]. В этой связи интересно отметить, что авторы [17] основываясь на указанной

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

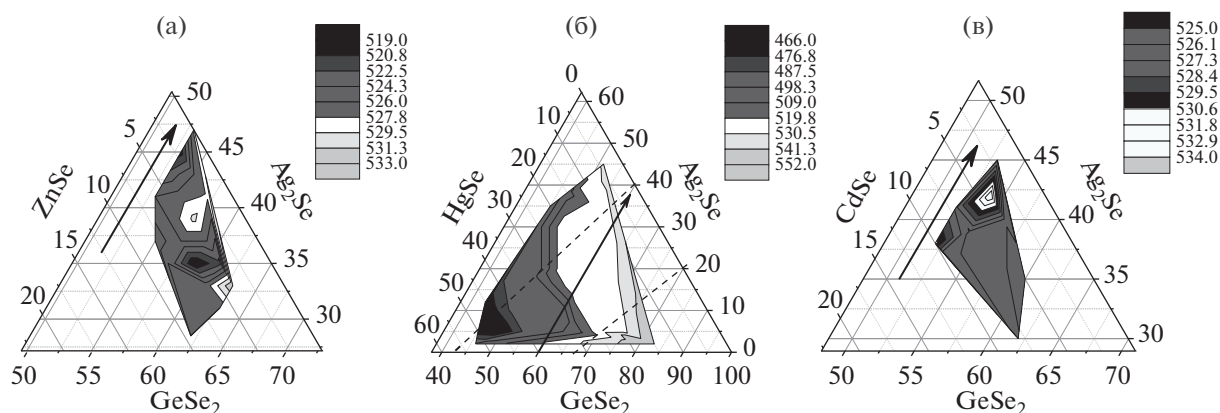


Рис. 1. Изолинии температуры размягчения (в градусах Кельвина) в областях стеклообразования $\text{Zn(Hg,Cd)Se-GeSe}_2\text{-Ag}_2\text{Se}$. В направлении стрелок происходит эквимольная замена селенида Zn(Hg,Cd) на Ag_2Se при постоянном содержании GeSe_2 . На рис. 1б вдоль пунктирных линий происходит замена HgSe на Ag_2Se при сохранении атомной доли Hg/Ag среди всех металлических атомов (Hg, Ag, Ge).

взаимосвязи и на высоком значении T_g стеклообразных нанотекстурных областей Ag_2Se ($T_g = 230^\circ\text{C}$) предположили, что Z для этого стекла не ниже 2.4. Это означает, что координационное число Ag не ниже 2.6.

Изложенные обстоятельства и определили интерес к проведению анализа влияния халькогенидов серебра на T_g халькогенидных стекол. Такой постановке задачи благоприятствуют обширные литературные данные для T_g халькогенидных стекол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол проводился традиционным высокотемпературным методом из простых веществ полупроводниковой чистоты в откачанных ампулах из кварцевого стекла. Температура синтеза в непрерывно качающейся печи составляла 900°C ; время – 5 ч. Ампулы охлаждались на воздухе. Отсутствие кристаллических включений в полученных образцах контролировалось РФА.

Для измерения величины T_g стекол использовался дифференциальный сканирующий калориметр высокой чувствительности Netzsch DSC 204 F1 Phoenix с μ -сенсором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [18] получены обширные экспериментальные данные (более чем для 60 составов) для величины T_g ХГС систем $\text{Ag}_2\text{Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe}_2$.

Как видно из рис. 1а–1в, замена халькогенидов металлов со степенью окисления 2 на Ag_2Se действительно не только не приводит к падению T_g , но ведет к ее росту. Особенно это хорошо вид-

но при замене халькогенида металла (M) со степенью окисления 2 на Ag_2Se при сохранении атомной доли M/Ag среди всех металлических атомов (Zn, Ag, Ge) (см. пункт рис. 1б).

Более наглядно продемонстрировать сравнение влияния селенида металла (Ag_2Se) со степенью окисления 1 и селенида металла (HgSe) со степенью окисления 2 на величину T_g , используя те же самые экспериментальные данные, можно следующим образом: построим концентрационную зависимость T_g от соотношения концентраций Ag_2Se и HgSe при постоянном содержании GeSe_2 (рис. 2).

Рост T_g при увеличении относительной доли Ag_2Se убедительно свидетельствует о том, что степень связности серебра в сетке стекол изучаемой системы превышает аналогичный параметр для ртути.

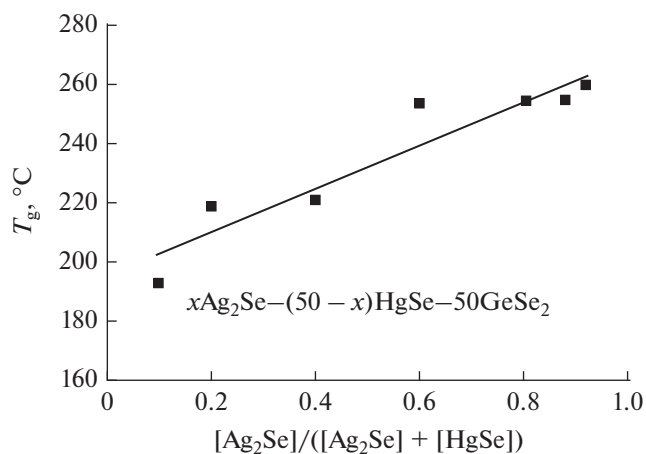


Рис. 2. Зависимость T_g от содержания Ag_2Se в стеклах системы $x\text{Ag}_2\text{Se}-(50-x)\text{HgSe}-50\text{GeSe}_2$.

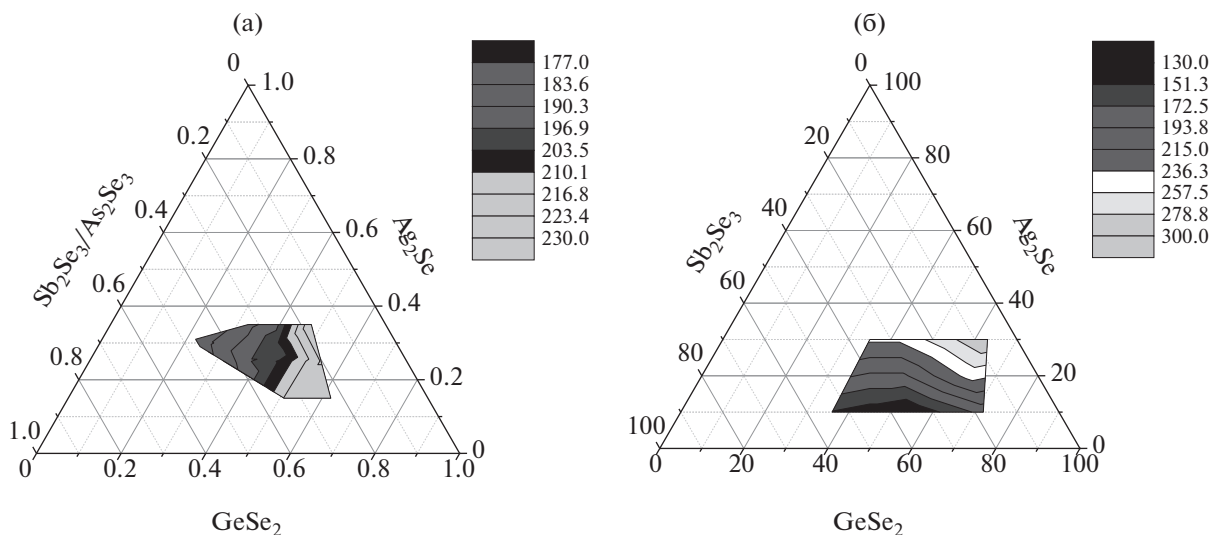


Рис. 3. Концентрационные зависимости T_g для стекол системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Sb}_2\text{Se}_3)-\text{GeSe}_2$: а – наши результаты, б – результаты [18].

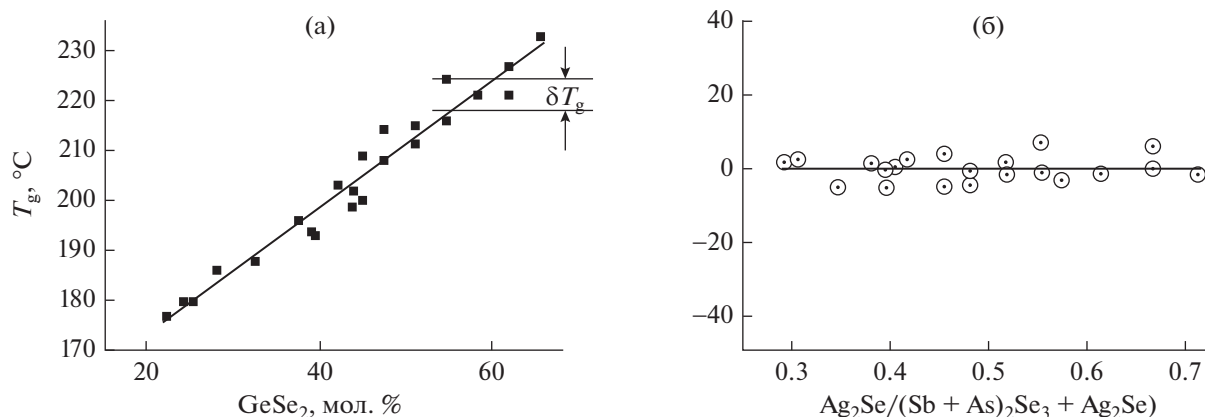


Рис. 4. Зависимость T_g от содержания GeSe_2 в стеклах системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Sb}_2\text{Se}_3)-\text{GeSe}_2$ при различном содержании остальных компонентов (а). Зависимость отклонения экспериментальных точек на рис. 4а от линейной аппроксимации от соотношения содержания Ag_2Se и селенидов трехвалентного металла (As_2Se_3 и Sb_2Se_3) (б).

Согласно нашим данным, полученным для стекол системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Sb}_2\text{Se}_3)-\text{GeSe}_2$ (см. рис. 3а), T_g даже при замене селенидов металлов со степенью окисления 3 на Ag_2Se не уменьшается.

Несколько иные данные для той же самой стеклообразующей системы получили авторы [19] (рис. 3б).

Эти результаты еще более радикально подтверждают предположение о высокой координации серебра в ХГС, ведущей к соответствующему изменению свойств стекол, в частности T_g . По их данным, замена Sb_2Se_3 на Ag_2Se ведет к существенному росту T_g .

Рассмотрим более подробно данные, полученные нами для стекол системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Sb}_2\text{Se}_3)-\text{GeSe}_2$. Естественно предполо-

жить, что селенид германия, как металл с максимальным координационным числом в исследуемой стеклообразующей системе, будет в основном определять величину T_g . Действительно, зависимость T_g от содержания GeSe_2 (рис. 4а) независимо от содержания остальных компонентов стекла хорошо описывается линейной функцией. Это означает, что изменение соотношения между содержанием Ag_2Se и халькогенидами сурьмы и мышьяка со степенью окисления 3 не изменяет величину T_g . При этом может возникнуть вопрос: не относятся ли точки с положительным отклонением от линейной аппроксимации (рис. 4а) к составам стекла, обогащенным халькогенидами металлов со степенью окисления 3, а с отрицательным отклонением – к составам стекла,

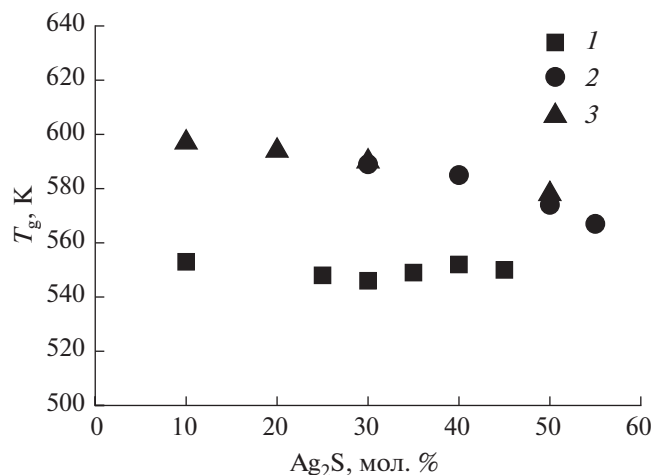


Рис. 5. Концентрационные зависимости T_g в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ по данным [21] – 1, [19] – 2, [20] – 3.

обогащенным Ag_2Se . Из рис. 4б видно, что знак и величина отклонения точек от линейной аппроксимации на рис. 4а не зависят от относительных долей Ag_2Se и халькогенидов металлов со степенью окисления 3 в составе стекла.

Таким образом, Ag_2Se в составе исследованных стекол оказывает такое же влияние на величину T_g , как и селениды металлов со степенью окисления 3 As и Sb. Это согласуется с выводом авторов [17] о том, что средняя координация атомов в стеклообразных нанобластях состава Ag_2Se близка к 2.4.

Поэтому интересно сравнить влияние на величину T_g стекол халькогенидов серебра и халькогенидов металла со степенью окисления 4 – Ge. Величина T_g для квазибинарной системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ была изучена по крайней мере в трех рабо-

тах. Данные, приведенные в работах [19, 20], совпадают друг с другом и демонстрируют незначительное уменьшение T_g (порядка 30°C) при увеличении содержания Ag_2Se от 0 до 50 мол. % (см. рис. 5, зависимости 2 и 3). Учитывая, что при этом происходит замена серебром четырехкоординированных атомов германия, этот результат убедительно подтверждает высокую степень связности атомов серебра в ХГС исследуемой системы. Данные авторов [21] заметно отличаются от результатов двух предыдущих работ. Но и в этом случае изменение величины T_g при увеличении содержания Ag_2S подтверждает сделанные ранее выводы.

Попытаемся понять, какого же влияния на T_g можно было бы ожидать от халькогенидов серебра в случае отсутствия металлофильных взаимодействий. Для этого сравним влияние на величину T_g халькогенидов серебра и халькогенидов другого металла со степенью окисления +1 – таллия, не обладающего способностью к формированию металлофильных связей.

Авторы [22] изучили изменение T_g при полном замещении Tl_2S на Ag_2S в стеклах $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{Tl}_2\text{S})_{50-x}(\text{GeS})_{25}(\text{GeS}_2)_{25}$. Как видно из рис. 6а, при этом происходит ускоряющийся рост T_g . Учитывая, что происходит замена только половины состава стекла, а вторая половина состоит из высококоординированных сульфидов германия, увеличение T_g на 80°C следует считать весьма значительным. Монография [23] содержит большое количество экспериментальных данных по халькогенидным стеклам, включая области стеклообразования в системах $\text{As}_2\text{Te}_3-\text{Ag}_2\text{Te}$ и $\text{As}_2\text{Te}_3-\text{Tl}_2\text{Te}$. Видно (рис. 6б), что, в то время как введение Tl_2Te в As_2Te_3 приводит к быстрому снижению T_g , введение Ag_2Te приводит к противоположному эффекту. А именно, введение халькоге-

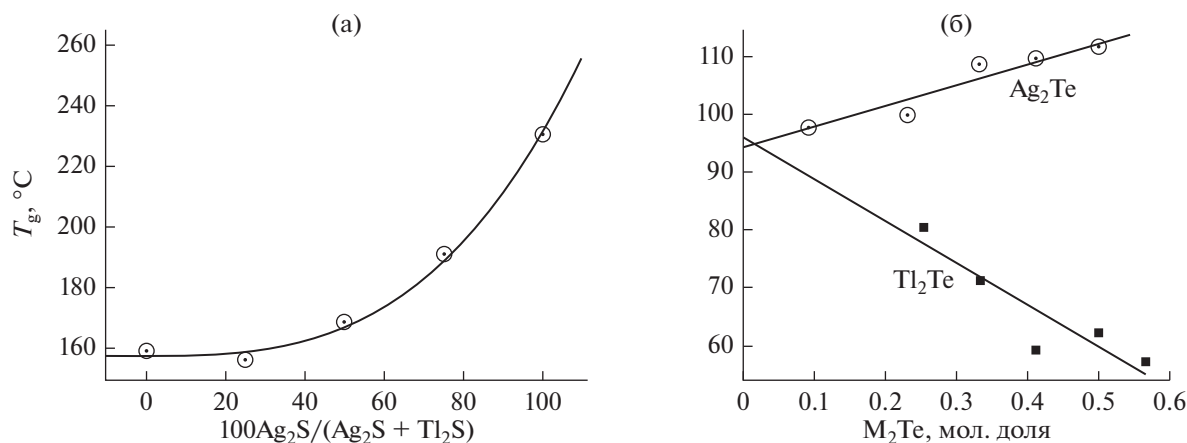


Рис. 6. (а) Зависимость T_g от состава стекол системы $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{Tl}_2\text{S})_{50-x}(\text{GeS})_{25}(\text{GeS}_2)_{25}$ согласно [22]. (б) Концентрационные зависимости T_g для стекол систем $\text{As}_2\text{Te}_3-\text{M}_2\text{Te}$, где $\text{M} = \text{Ag}, \text{Tl}$ по данным [23].

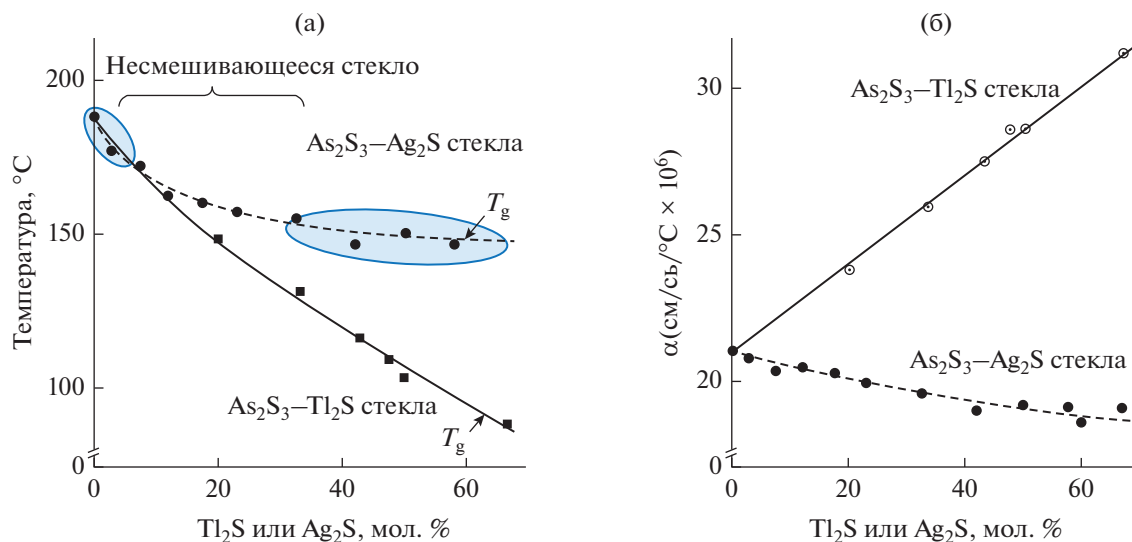


Рис. 7. Зависимости изменения T_g (а) и КТР (б) стеклообразного As_2S_3 при введении в его состав Ag_2S и Tl_2S , построенные по результатам [24]. Эллипсами очерчены области однородных стекол в системе $Ag_2S-As_2S_3$.

нида металла формально со степенью окисления 1 в халькогенид металла со степенью окисления 3 не только не понижает, а не очень существенно, но повышает T_g .

Рассмотрим аналогичное сопоставление влияния халькогенидов таллия и серебра на T_g халькогенида мышьяка на примере сульфидной системы [24]. На рис. 7а видно, что хотя в этом случае, в отличие от предыдущего, введение и серебра и таллия приводит к уменьшению T_g , величина этого изменения существенно различна: 40°C для системы $Ag_2S-As_2S_3$ и 100°C для системы $Tl_2S-As_2S_3$. Более того, КТР стекол также зависит от степени связности сетки стекла, как и T_g [13]. Чем больше степень связности сетки стекла, тем меньше его КТР. Поэтому характер влияния добавок Ag_2S и Tl_2S на КТР As_2S_3 (рис. 7 б) скорее указывает на увеличение степени связности сетки стекла при введении в его состав Ag_2S .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В халькогенидных стеклообразующих системах существует прямая взаимосвязь между температурой размягчения и степенью связности сетки стекла. Степень связности сетки стекла характеризуется средним числом межатомных связей, в расчете на один атом. В статье рассмотрено большое количество стеклообразующих систем, которые демонстрируют общую закономерность влияния халькогенидов серебра на температуру размягчения. Эта закономерность выражается в том, что введение халькогенидов серебра в состав стекол не приводит к ожидаемому для халькогенида металла в степени окисления “1” падению темпе-

ратуры размягчения. Сказанное позволяет считать, что степень связности серебра в сетке халькогенидного стекла в силу формирования им металлофильных связей, действительно, существенно превосходит его формальную степень окисления. Этим и объясняются высокие значения T_g . С другой стороны, халькогенидные стекла, содержащие серебро, имеют ионную проводимость по серебру. Поэтому при рассмотрении моделей с участием серебра в электропереносе в халькогенидных стеклах необходимо учитывать дополнительные межатомные металлофильные взаимодействия, вероятность которых зависит от концентрации серебра в стекле.

БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения проведены в ресурсных центрах Научного парка СПбГУ: “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования” и “Рентгенодифракционные методы исследования”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00185-А).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salmon, P.S., Xin, S., and Fischer, H.E., Structure of the glassy fast-ion conductor AgPS_3 by neutron diffraction, *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 58, no. 10, p. 6115.
2. Zeidler, A., Salmon, P.S., Whittaker, D.A.J., Piarristeguy, A., Pradel, A., Fischer, H.E., Benmore, C.J., and Gulbitten, O., Structure of semiconducting versus fast-ion conducting glasses in the Ag–Ge–Se system, *R. Soc. Open Sci.*, 2018, vol. 5, p. 171401.
3. Bychkov, E., Price, D.L., Benmore, C.J., and Hanon, A.C., Ion Transport Regimes in Chalcogenide and Chalcogenide Glasses: From the Host to the Cation-Related Network Connectivity, *Solid State Ionics*, 2002, vol. 154–155, p. 349.
4. Bokova, M., Alekseev, I., and Bychkov, E., Mixed Cation Effect in Ag_2S – Ti_2S – GeS – GeS_2 Glasses: Conductivity and Tracer Diffusion Studies, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 273, p. 55.
5. Shi, X., Chen, H., Hao, F., Liu, R., Wang, T., Qiu, P., Burkhardt U., Grin Y., and Chen, L., Room-temperature ductile inorganic semiconductor, *Nat. Mater.*, 2018, vol. 17, p. 421.
6. Tveryanovich, Y.S., Fazletdinov, T.R., Tverjanovich, A.S., Fadin, Y.A., and Nikolskii, A.B., Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Responsible for Their High Plasticity, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 11, p. 2203.
7. Evarestov, R.A., Panin, A.I., and Tverjanovich, Y.S., Argentophilic Interactions in Argentum Chalcogenides: First Principles Calculations and Topological Analysis of Electron Density, *J. Comput. Chem.*, 2021, vol. 42, no. 4, p. 242.
8. Tveryanovich, Yu.S., Fazletdinov, T.R., Tverjanovich, A.S., Pankin, D.V., Smirnov, E.V., Tolochko, O.V., Panov, M.S., Churbanov, M.F., Skripachev, I.V., and Shevelko, M.M., Increasing the Plasticity of Chalcogenide Glasses in the System Ag_2Se – Sb_2Se_3 – GeSe_2 , *Chem. Mater.*, 2022, vol. 34, no. 6, p. 2743.
9. Kumara, L.S.R., Ohara, K., Kawakita, Y., J  v  ri, P., Hidaka, M., Eon Sung, N., Beuneu, B., and Takeda, S., Local Structure of Superionic Glass $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$, $x = 0.565$, *EPJ Web Conf.*, 2011, vol. 15, p. 2.
10. Kaban, I., Hoyer, W., J  v  ri, P., Petkova, T., Stoilova, A., Sch  ps, A., Bednarcik, J., and Beuneu, B., Atomic Structure of $\text{As}_{34}\text{Se}_{51}\text{Ag}_{15}$ and $\text{As}_{34}\text{Te}_{51}\text{Ag}_{15}$ Glasses Studied with XRD, ND and EXAFS and Modeled with RMC. In J.P. Reithmaier (eds.), *Nanostructured Mater. for Advanced Technol. Appl.*, 2009, p. 341.
11. Salmon, Ph. S. and Liu, J., The coordination environment of Ag and Cu in ternary chalcogenide glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, vol. 205–207, p. 172.
12. Akola, J., Jovari, P., Kaban, I., Voleska, I., Kolar, J., Wagner, T., and Jones, R.O., Structure, electronic, and vibrational properties of amorphous AsS_2 and AgAsS_2 : Experimentally constrained density functional study, *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, p. 064202.
13. Gleason, Benn, *Designing Optical Properties in Infrared Glass*, 2015, *All Dissertations*. 191 p.
14. Zhang, M., Mancini, S., Bresser, W., and Boolchand, P., Variation of glass transition temperature, T_g , with average coordination number, $\langle m \rangle$, in network glasses: evidence of a threshold behavior in the slope $\text{Id}T_g/\text{d}\langle m \rangle$ at the rigidity percolation threshold ($\langle m \rangle = 2.4$), *J. Non-Crystal. Solids*, 1992, vol. 151, p. 149.
15. George, Achamma, Sushamma, D., and Predeep, P., Effect of Indium Content on the Optical and Other Physical Characteristics of As–Te Glass System, *Chalcogenide Letters*, 2006, vol. 3, no. 4, p. 33.
16. Wang, Y., Mitkova, M., Georgiev, D.G., Mamedov, S., and Boolchand, P., Macroscopic phase separation of Se-rich ($x < 1/3$) ternary $\text{Ag}_x(\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x})_{1-y}$ glasses, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, vol. 15, p. S1573.
17. Olekseyuk, I.D., Kogut, Yu.M., Parasyuk, O.V., Piskach, L.V., Gorgut, G.P., Kus'ko, O.P., Pekhnyo, V.I., and Volkov, S.V., Glass-formation in the Ag_2Se – $\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}$ – GeSe_2 systems, *Chem. Met. Alloys*, 2009, vol. 2, p. 146.
18. Vassilev, V.S., Boycheva, S.V., and Ivanova, Z.G., Glass formation and physicochemical properties of the GeSe_2 – Sb_2Se_3 – $\text{Ag}_2\text{Se}(\text{ZnSe})$ systems, *J. Mater. Sci. Letters*, 1998, vol. 17, p. 2007.
19. Parasyuk, O.V., Fedorchuk, A.O., Kogut, Yu.M., Piskach, L.V., and Olekseyuk, I.D., The Ag_2S – ZnS – GeS_2 system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure of $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$, *J. Alloys and Compounds*, 2010, vol. 500, p. 26.
20. Robinel, E., Caretye, B., and Ribes, M., Silver Sulfide Based Glasses. Glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in GeS_2 – Ag_2S and GeS_2 – Ag_2S – AgI systems, *J. Non-Crystal. Solids*, 1983, vol. 57, p. 49.
21. Salam, F., Giuntini, J.C., Soulayman, S.S., and Zanchetta, J.V., Electrical conductivity of $(\text{Ag}_2\text{S})_x$ – $(\text{GeS}_2)_{1-x}$ glasses, *Appl. Phys. A*, 1995, vol. 60, p. 309.
22. Bokova, M., Alekseev, I., and Bychkov, E., Mixed cation effect in Ag_2S – Ti_2S – GeS – GeS_2 glasses: Conductivity and tracer diffusion studies, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 273, p. 55.
23. Borisova, Z., *Glassy Semiconductors*; Springer US, 1981. 506 p.
24. Kawamoto, Y., Agata, M., and Tsuchihashi, S., Structure of Glasses in the Systems As_2S_3 – Ti_2S and As_2S_3 – Ag_2S , *J. Ceram. Associat. Japan*, 1974, vol. 82, p. 502.