

Estructura del amorfo $\text{Ag}_{0,07}\text{As}_{0,40}\text{S}_{0,53}$ por difracción de rayos X y "Reverse Montecarlo Simulation"

M. A. PUERTO, N. ZOTOV*, F. BELLIDO, P. VILLARES Y R. JIMÉNEZ GARAY

Departamento de Física de la Materia Condensada. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Apdo. 40. 11510 Puerto Real (Cádiz)

*Central Laboratory of Mineralogy and Crystallography, Sofía 1000, Bulgaria

La estructura de la aleación amorfa calcogenura $\text{Ag}_{0,07}\text{As}_{0,40}\text{S}_{0,53}$ ha sido estudiada mediante difracción de rayos X ($\text{Mo}, \text{K}\alpha$). A partir de la Función de Distribución Radial se obtuvo el número de coordinación medio del material ($2,0 \pm 0,2$ átomos), así como los promedios de los radios de las esferas de coordinación (2,30; 3,50 y 5,50 Å). Se ha realizado un modelo de estructura del material mediante la técnica conocida como "Reverse MonteCarlo Simulation", que pone de manifiesto la existencia de un gran número de cadenas, formadas por átomos bicoordinados, tales como S-Ag-S y S-S-As-Ag.

Palabras clave: Calcogenuros, vidrio, amorfo, estructura.

Structure of amorphous $\text{Ag}_{0,07}\text{As}_{0,40}\text{S}_{0,53}$ by X-ray diffraction and "Reverse Montecarlo Simulation"

The structure of the chalcogenide glassy $\text{Ag}_{0,07}\text{As}_{0,40}\text{S}_{0,53}$ have been studied by X-ray ($\text{Mo}, \text{K}\alpha$) diffraction. From the Radial Distribution Function the average coordination number of the material ($2,0 \pm 0,2$ atoms) and the average nearest neighbour distances (2,30; 3,50 y 5,50 Å) were obtained. A structural model was built using the Reverse MonteCarlo Simulation method. The analysis of the model shows a lot of twofold coordinated atoms arranged in chains such as S-Ag-S y S-S-As-Ag.

Key words: Chalcogenides, glasses, amorphous, structure

1. INTRODUCCION

Las propiedades estructurales de las aleaciones amorfas del sistema Ag-As-S han sido objeto de estudio de numerosos investigadores en las dos últimas décadas. Las investigaciones sobre las mismas han estado íntimamente relacionadas con el estudio de las propiedades eléctricas de dichos sólidos, ante la necesidad de dar una explicación de los mecanismos que rigen la conducción electrónica e iónica que estos materiales presentan. Así, desde los años sesenta es conocido el notable cambio que se produce en la conductividad del As_2S_3 con la adición de pequeñas cantidades de Ag. Mott y Davis (1) atribuyeron dicha variación a los cambios estructurales producidos por los átomos de Ag en la red amorfa del sólido binario. Por otra parte, el incremento en la conductividad iónica en las aleaciones $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) con el aumento de la concentración de Ag_2S (2) ha suscitado el problema de caracterizar estructuralmente la red covalente por donde los iones Ag^+ puedan emigrar (3). Finalmente, la difusión fotoestimulada de los átomos de Ag en películas calcógenuras y los aspectos estructurales relacionados con dicho fenómeno (4) son objeto, en la actualidad, de una exhaustiva investigación, como prueba la extensa literatura existente sobre el tema. No es de extrañar, pues, que, en relación con la fenomenología expuesta, en los últimos años hayan proliferado los estudios acerca de la estructura de estos materiales mediante el empleo de diversas técnicas, tales como EXAFS (5, 6) y difracción de neutrones (7, 8).

En el presente trabajo se ha realizado un estudio estructural de la aleación $\text{Ag}_{0,07}\text{As}_{0,40}\text{S}_{0,53}$ basado en datos de difracción de rayos X. A partir de la Función de Distribución Radial (RDF) se han obtenido los valores promedios de los parámetros estructurales que caracterizan el Orden de Corto Alcance (SRO) del material y, usando los datos experimentales, ha sido posible la creación de un modelo de estructura mediante el uso de la técnica conocida como "Reverse MonteCarlo Simulation" (RMS) (9). El análisis del mismo ha permitido calcular las coordinaciones parciales de las distintas especies atómicas, así como las distribuciones de las longitudes de los enlaces y de los ángulos entre ellos.

2. EXPERIMENTAL

Para la fabricación de la muestra se realizó una mezcla con las cantidades adecuadas de los elementos que la componen, convenientemente pulverizados y tamizados, la cual se introdujo en una ampolla de cuarzo. Ésta se selló al vacío y se mantuvo en un horno giratorio durante dos días a 800 °C. La muestra másica se obtuvo por enfriamiento rápido en una mezcla de agua e hielo y su carácter amorfo se comprobó mediante la obtención de un difractograma de rayos X. La composición real de la muestra se determinó mediante EDX (energy dispersive spectrometry). La medida de la densidad se realizó usando un método picnométrico convencional, obteniéndose un valor de

$3,30 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$. Las medidas de difracción de rayos X ($\text{Mo}, \text{K}\alpha$) se realizaron con geometría de reflexión en un difractómetro SIEMENS D-500.

3. CALCULO DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL

Para el cálculo de la RDF se utilizó el programa RADIF (10). Así, después de realizar las habituales correcciones de fondo, polarización y absorción, las intensidades experimentales se normalizaron a unidades electrónicas siguiendo los métodos de alto ángulo (11) y de Krogh-Moe (12). Después de realizar la corrección de radiación incoherente, se obtuvo la intensidad coherente $I_{\text{coh}}(Q)$, donde Q es el módulo del vector de dispersión y, a partir de ella, el factor de estructura, $F(Q) = (I_{\text{coh}}(Q) - \langle I^2 \rangle) / \langle I \rangle^2$, donde $\langle I^2 \rangle = \sum \sum c_i c_j f_i f_j$ y $\langle I \rangle = \sum c_i f_i$, siendo f_i y c_i ($i=1,2,3$) los respectivos factores atómicos de dispersión y las concentraciones, correspondientes a una unidad estructural de los elementos que componen la aleación. La transformada de Fourier de la función de interferencia, $QF(Q)$, (11) proporcionó la RDF reducida

$$G(r) = 2/\pi \int_0^\infty QF(Q) \sin(Qr) M(Q) dQ \quad [1]$$

donde $M(Q)$ es la función de modificación de Lorch (13) que, al hacerse cero para valores mayores que un $Q_{\text{máx}}$, permite que el límite superior efectivo de la integral que aparece en [1] sea el mayor valor experimental que se posee del módulo del vector de dispersión. A partir de $G(r)$ se obtiene la función total de correlación de pares (FTCP),

$$T(r) = 4\pi\rho_0 r + G(r) \quad [2]$$

y la función total de distribución de pares (FTDP) $g(r) = T(r)/4\pi\rho_0 r$, que es la que se ha utilizado en el afinado de los modelos realizados mediante la técnica RMS.

4. MODELO DE ESTRUCTURA (RMS)

Para la realización del modelo se distribuyeron, de forma aleatoria, 3000 puntos en un cubo de arista $L=43,4 \text{ \AA}$, de acuerdo con la densidad del material. Dicha longitud cumple el requisito de que $g(r) = 1$ (carencia de oscilaciones estructurales) para $r > L/2$, condición necesaria para la aplicación del RMS. Posteriormente, se asignó, de forma aleatoria, a cada posición un átomo de las especies atómicas presentes, quedando al final las siguientes cantidades de átomos: $N_{\text{Ag}} = 210$, $N_{\text{As}} = 1200$ y $N_{\text{S}} = 1590$ átomos, de acuerdo con la composición del amorfo.

Antes de comenzar el afinado de la configuración inicial se procedió al cálculo (10, 14) del error promedio de la $g(r)$ experimental, $\langle \sigma_g(r) \rangle$, dando un valor de 0,28, el cual se utilizó como parámetro σ inicial en el cálculo de la desviación cuadrática media (χ^2) (9) entre la FTDP del modelo y la experimental.

En las distintas etapas de que constó el afinado se fueron reduciendo tanto el desplazamiento (Δr) dado a los átomos (desde 1 \AA a 0,1 \AA), como el parámetro σ (de 0,28 a 0,01). El afinado se dio por finalizado cuando el valor de χ^2 comenzó a presentar oscilaciones.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Datos experimentales y Función Total de Correlación de Pares

La curva de intensidad experimental (Figura 1) presenta a medio y alto ángulo el perfil típico de las aleaciones calcogenuarias ternarias. Sin embargo, a bajo ángulo aparece un pico (First Sharp Diffraction Peak (FSDP)) situado en $Q=1,26 \text{ \AA}^{-1}$, que, siendo frecuente en este tipo de materiales, es en este caso extraordinariamente intenso. Este hecho pone de manifiesto la importancia que en este material tiene el Orden de Medio Alcance (MRO) y, por tanto, la presencia de grupos atómicos característicos correlacionados entre sí. Mediante la expresión $d=2\pi/Q$ puede estimarse la distancia implicada en el MRO, siendo en este caso del orden de 5 \AA .

En la función $T(r)$ obtenida (Figura 2) aparecen tres picos situados en los siguientes valores de r : 2,30; 3,50 y 5,50 \AA , los

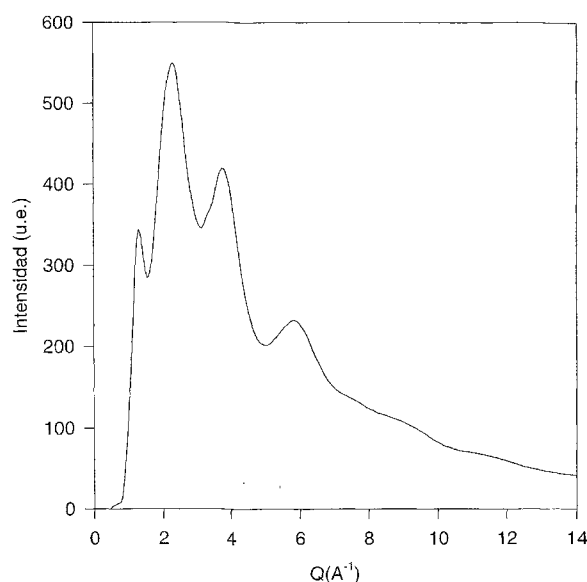


Fig. 1. Intensidad de difracción normalizada a unidades electrónicas.

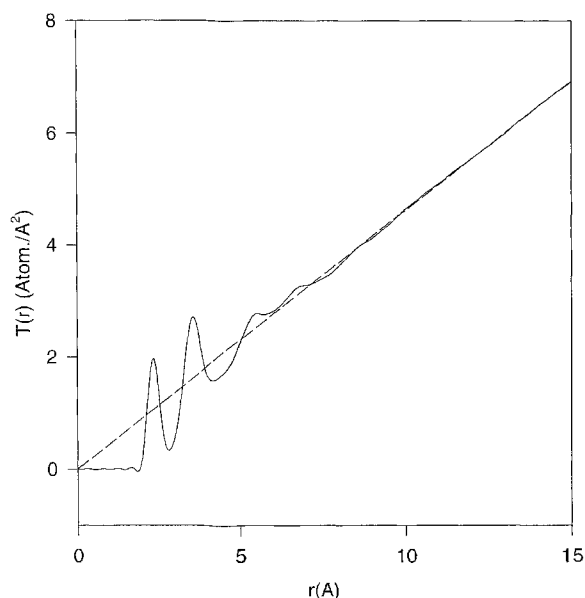


Fig. 2. Función de correlación de pares.

cuales proporcionan, en promedio, los radios de las tres primeras esferas de coordinación. Más allá del último de los valores citados la función tiende rápidamente a la recta $4\pi\rho_0r$, con lo cual puede afirmarse que, para distancias superiores a 5 Å, el MRO es prácticamente inexistente. El cálculo del área bajo el primer pico de la función $rT(r)$ proporciona un valor de $2,0\pm 0,2$ átomos para la coordinación media del material.

5.2. Análisis del modelo

Después del proceso de afinado, se ha alcanzado un buen ajuste ($\chi^2 = 2,9$) entre la FTDP experimental y la del modelo (Figura 3). De un primer análisis del mismo se han obtenido los valores medios de las coordinaciones parciales para los distintos tipos de pares presentes (Tabla I). Los números de coordinación medios correspondientes a cada átomo son las siguientes: $\langle n_{Ag} \rangle = 2,2$; $\langle n_{As} \rangle = 2,1$ y $\langle n_S \rangle = 2,6$. El valor obtenido para $\langle n_{AgS} \rangle = 1,2$ está de acuerdo con los resultados publicados por Mastelaro et al. (6), que observan un decrecimiento de esta coordinación parcial con el contenido de Ag. Una extrapolación lineal de los datos proporcionados por dichos autores en aleaciones con un alto contenido de este elemento, proporciona para un 7% at. de Ag un valor idéntico de 1,2. Respecto a $\langle n_{As} \rangle$, se obtiene un valor más pequeño del que aparece en la bibliografía, debido a la existencia en el modelo de un número relativamente bajo de unidades piramidales formadas por As tricoordinados. Este hecho, unido al valor $\langle n_S \rangle = 1,4$, permite afirmar que en el modelo obtenido se observa una fragmentación de la red y la aparición de "clusters" formados por cadenas de S (15). La distribución de

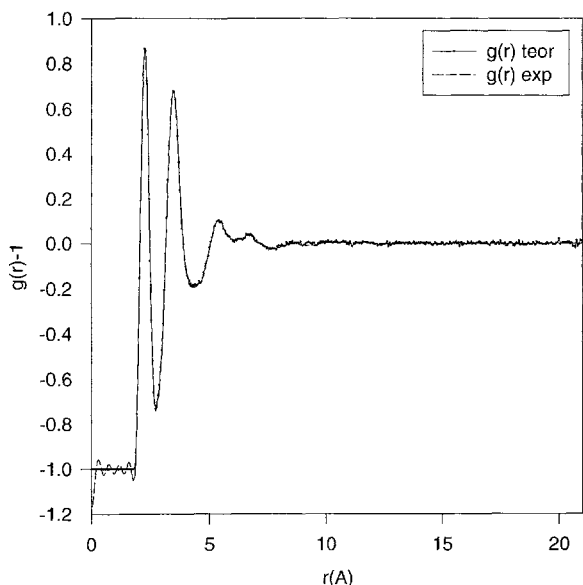


Fig. 3. Funciones $g(r)$ experimental y del modelo.

TABLA I
VALOR MEDIO DE LAS COORDINACIONES PARCIALES DEL MODELO

$\langle n_{AgAg} \rangle$	0,3	$\langle n_{AsAg} \rangle$	0,1	$\langle n_{SAg} \rangle$	0,2
$\langle n_{AgAs} \rangle$	0,7	$\langle n_{AsAs} \rangle$	0,7	$\langle n_{SAs} \rangle$	1,0
$\langle n_{AgS} \rangle$	1,2	$\langle n_{AsS} \rangle$	1,3	$\langle n_{SS} \rangle$	1,4

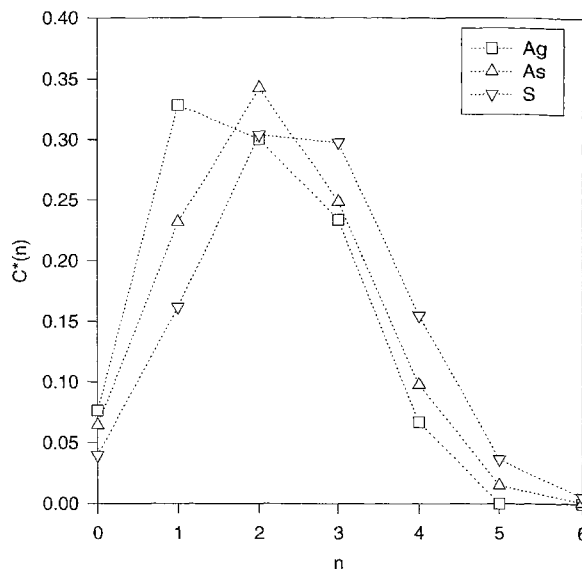


Fig. 4. Coordinaciones normalizadas de los átomos del modelo.

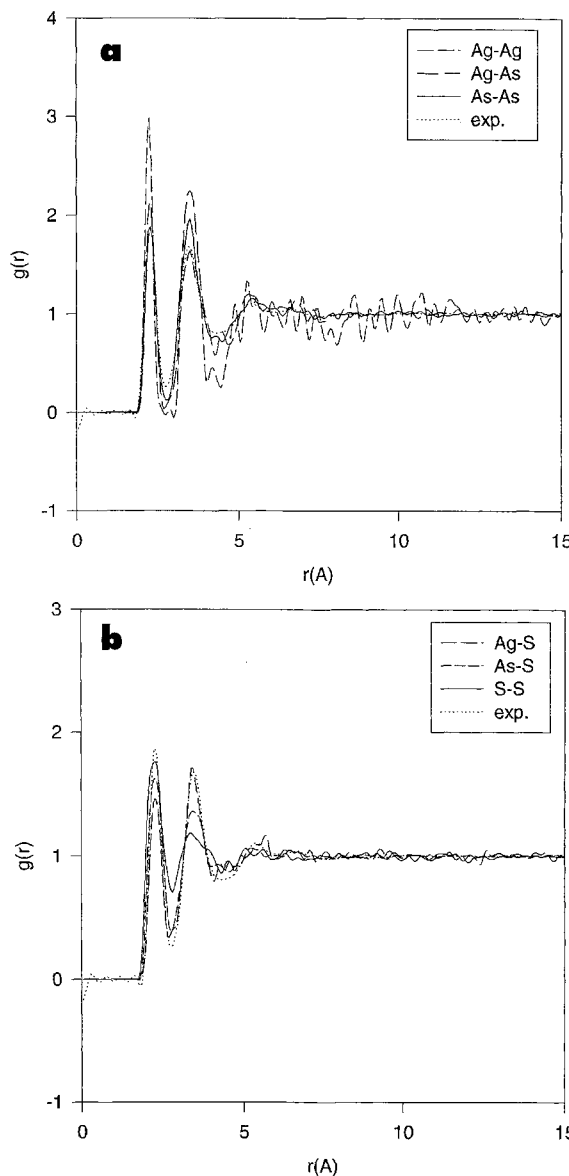


Fig. 5. Funciones parciales de distribución de pares: a) Ag-Ag, Ag-As y As-As. b) Ag-S, As-S y S-S.

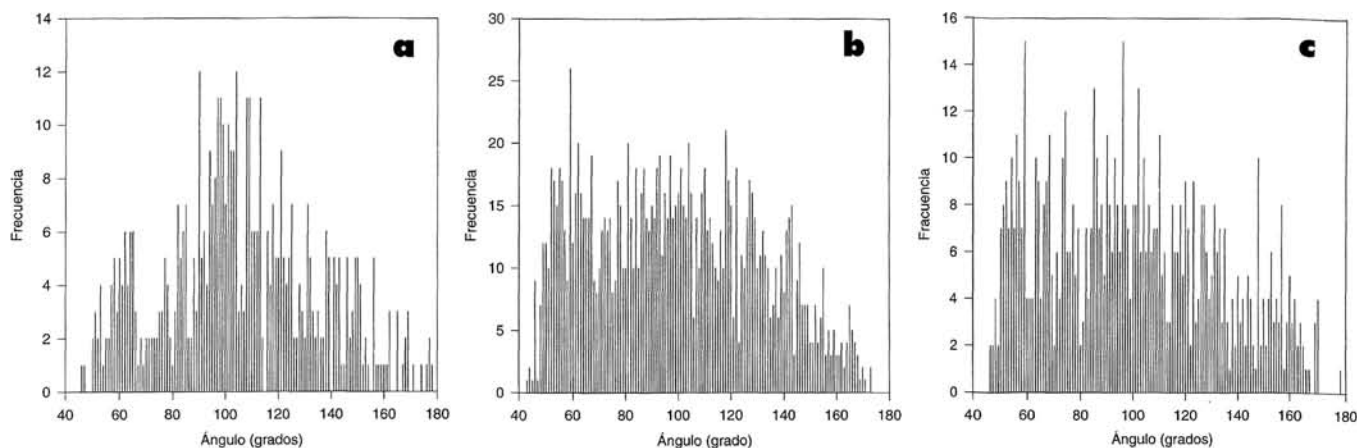


Fig. 6.- Distribuciones de los ángulos de enlaces: a) As-S-As, b) S-S-S c) S-As-S.

coordinación normalizada, $C_{\alpha}^*(n) = C_{\alpha}(n)/N_{\alpha}$, donde $C_{\alpha}(n)$ es el número de átomos de la especie α , con coordinación n y N_{α} el número total de átomos de dicha especie, se muestra en la Figura 4. Un análisis de la misma permite dar una imagen de la estructura del amorfo cuando el modelo tiene un número elevado de átomos y es difícil, como en este caso, realizar dibujos de la estructura. Así, puede afirmarse que en la estructura predominan las cadenas ya que, aproximadamente, la tercera parte de los átomos del modelo están bicoordinados, hecho que está de acuerdo con el dato experimental, ya citado, del área bajo el primer pico de la RDF. La existencia de un número relativamente alto de átomos monocoordinados, que estarían situados al final de las mencionadas cadenas, confirman lo dicho.

Una examen de las funciones parciales de distribución de pares (FPDP) (Figuras 5-a y 5-b) pone de manifiesto un comportamiento distinto entre aquellas en las que interviene el elemento azufre y en las que no. Así puede observarse que, mientras en estas últimas existe una nítida separación entre los dos primeros picos, no ocurre lo mismo en aquellas que corresponden a pares que contienen azufre. Esto puede interpretarse como que existe una contribución de los primeros vecinos Ag-S1, As-S1 y S-S1 al segundo pico de la FTDP. Las posiciones de los primeros picos de dichas funciones, cercanas a las respectivas sumas de radios covalentes, confirman la naturaleza covalente del modelo construido.

En las Figuras 6-a, 6-b y 6-c se muestran las distribuciones angulares de los enlaces de As-S-As, S-S-S y S-As-S, respectivamente. La primera de ellas presenta una forma bastante simétrica centrada en un valor del ángulo en torno a 100° , observándose que las frecuencias están comprendidas entre 40° y 180° . Este hecho puede ser atribuido a que a la distribución de As-S-As contribuyen, aparte de las cadenas, los átomos de As tricoordinados que se unen por medio de átomos de S, con el característico desorden topológico de estos materiales. En los otros dos casos el comportamiento es distinto, ya que las frecuencias oscilan en un intervalo bastante amplio de ángulos, que se interrumpen bruscamente para 40° y que van disminuyendo lentamente a medida que los ángulos de enlace se acercan a 180° . Estas distribuciones pueden ser atribuidas a la existencia de las cadenas atómicas antes mencionadas, en las que intervienen de manera primordial átomos de azufre.

6. CONCLUSION

La realización de un modelo de estructura de la aleación amorfa $\text{Ag}_{0,07}\text{As}_{0,40}\text{S}_{0,53}$ a partir de datos obtenidos en experimentos de difracción de rayos X, ha permitido realizar hipótesis acerca de las coordinaciones de los distintos átomos presentes en el material, así como de los ángulos entre los enlaces. Del análisis de los datos obtenidos se concluye que en el modelo existen átomos de Ag y As tricoordinados con S. Sin embargo, lo más característico del modelo obtenido es la existencia de un gran número de átomos bicoordinados que forman cadenas, -S-S-S-, -S-As-S- produciendo una red bastante desordenada desde el punto de vista del SRO. ♦

REFERENCIAS

1. N. F. Mott, E. A. Davis. «Electronic Processes in Non-Crystalline Materials», Clarendon, Oxford, 1979.
2. Y. Kawamoto, M. Nishida. «Ionic Conduction in As_2S_3 - Ag_2S , GeS_2 - GeS - Ag_2S and P_2S_5 - Ag_2S Glasses». *J. Non-Cryst. Solids* **20** 393-404 (1976).
3. K. Tanaka. «Ion-conducting Amorphous Semiconductors Ag-As-S». *J. Non-Cryst. Solids* **164-166** 1179-1182 (1993).
4. I. Z. Indutnyi, V. A. Dan'ko, A. A. Kudryavtsev, E. V. Michailovskaya, V. I. Min'ko. «Photodoping in As_2S_3 -Ag Structures». *J. Non-Cryst. Solids* **185** 176-182 (1995).
5. M. Okuno, H. Sugaya, T. Matsumoto. «An EXAFS Study of Ag_3AsS_3 Glass». *J. Non-Cryst. Solids* **150** 356-360 (1992).
6. V. Mastelaro, S. Bénazeth, H. Dexpert. «Comparative EXAFS Study of $(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ Glasses (X=Se or S)». *J. Non-Cryst. Solids* **185** 274-282 (1995).
7. I. T. Penfold, P. S. Salmon. «The Co-ordination Environment of Ag in Glassy AgAsS_2 . A Neutron Diffraction Study». *J. Non-Cryst. Solids* **114** 82-84 (1989).
8. I. T. Penfold, P. S. Salmon. «Glass Formation and Short-Range Order in Chalcogenide Materials: The $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) Pseudobinary Tie Lines». *Phys. Rev. Lett.* **64** 2164-2167 (1990).
9. R. L. McGreevy, M. A. Howe. «RMC: Modeling Disordered Structures». *Annu. Rev. Mater. Sci.* **22** 217-242 (1992).
10. N. Zotov. «RADIF- Interactive program for Radial Distribution Functions calculations». pp 132-139 en *Proceedings of the 11nd National Conference "X-Ray Diffraction Methods"*, Second National Conference on X-Ray Diffraction Methods, Primorsko (Bulgaria), 1985. Sofia Univ. Press, Sofia (Bulgaria) 1985.
11. B. E. Warren. «X-ray Diffraction». Dover Publications. New York. 1990.
12. J. Krogh-Moe. «Method for Converting Experimental X-ray Intensities to an Absolute Scale». *Acta Cryst.* **9** 951-953 (1956).
13. A. C. Wright, A. J. Leadbetter. «Diffraction Studies of Glass Structure». *Phys. Chem. of Glasses* **17** 122-145 (1976).
14. N. Zotov. «Reverse Monte-Carlo Simulations of Glasses- Practical Aspects». pp 132-139 en *Proceedings of the Amorphous Insulators & Semiconductors*, NATO Advanced Study Institute, Sozopol (Bulgaria), 1996. Ed. M. F. Thorpe, Sofia (Bulgaria) 1996. En prensa.
15. S. Kasumi, O. Uemura, T. Usuki, Y. Kameda. «The Structure of amorphous As-X (X: S, Se)». *J. Non-Cryst. Solids* **192&193** 286-291 (1995).