УСТОЙЧИВОСТЬ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ ОЛОВА В СТРУКТУРЕ СТЕКОЛ (As₂Se₃)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x

Соотношение в стеклах $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ двухвалентного и четырехвалентного олова зависит от скорости закалки расплава и его температуры. Гамма-облучение стекол приводит к окислению двухвалентного олова с образованием аморфной фазы SnO_2 , блокированной стеклом. Физикохимические свойства стекол (плотность, микротвердость, температура стеклования и энергия активации электропроводности) практически не изменяются при облучении.

V. Bordovsky, A. Marchenko, I. Dzemidko

STABILITY OF VALENT STATES OF TIN IN GLASS STRUCTURE (As₂Se₃)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x

The ratio in glasses $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ of bivalent and tetravalent tin depends on the speed of tempering melt and its temperatures. Gamma irradiation of glasses results in the oxidation of bivalent tin with the formation of amorphous phase SnO_2 blocked by the glass. The Physical and chemical properties of glasses (density, micro-hardness, glass-transition temperature and energy of conductivity activation) practically do not change during irradiation.

Известно, что в структуре стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ олово стабилизируется как в двухвалентном (Sn-II), так и в четырехвалентном (Sn-IV) состояниях, причем физико-химические свойства стекол определяются соотношением в стекле двух- и четырехвалентного олова [1]. Настоящая работа посвящена исследованию термической и радиационной устойчивости в указанных стеклах состояний Sn-II и Sn-IV.

Стекла $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ (z = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8 и выполнялось условие, что в шихте отношение SnSe/GeSe = 1) получали сплавлением As_2Se_3 , SnSe и GeSe в вакуумированных до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевых ампулах при 1250 К с вибрационным перемешиванием расплава. Закалка расплава весом 5 г производилась либо на воздухе, либо в ледяную воду, либо выливанием расплава на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом от температуры расплава (1250 К или 1350 К). Критериями стеклообразного состояния служили рентгеноаморфность, однородность при просмотре полированных поверхностей в металлографическом микроскопе и при просмотре образцов в инфракрасном микроскопе.

Синтез бинарных соединений олова с селеном и мышьяком проводили сплавлением Sn и Se или Sn и As, взятых в стехиометрических количествах, в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом сплавов при температуре несколько ниже температуры солидуса в течение 350 ч. Рентгенофазовый анализ для всех соединений показал их однофазность.

Гамма-облучение образцов излучением 60 Со проводилось на установке «Исследователь», доза облучения менялась от 10^8 до $8,6\cdot10^9$ рентген. Образцы находились в кварцевых тиглях при температуре 330 К на воздухе. Термическое окисление образцов проводилось путем нагрева порошков на воздухе при температурах 370-1170 К в течение 5 ч.

Мессбауэровские спектры ¹¹⁹Sn снимались при 80 К с источником Ca^{119m}SnO₃, изомерные сдвиги спектров приводятся относительно SnO₂. Погрешности в определении изомерных сдвигов, квадрупольных расщеплений и ширин линий составляли соответственно ± 0,02; ± 0,03 и ± 0,03 мм/с. Доля двухвалентного олова в структуре стекол определялась по соотношению S-II

 $P = \frac{\text{S-II}}{\text{S-II} + \text{S-IV}}$ (где S-II и S-IV — площади под спектрами Sn-II и Sn-IV) с по-

грешностью ±0,02.

Плотность стекол d определялась при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в толуоле. Микротвердость H измерялась при нагрузке 50 г. Определение температуры стеклования T_g производилось на пирометре Курнакова (использовалась навеска 1 г, и скорость нагрева составляла 9 град/мин). Измерение температурной зависимости электропроводности проводилось методом сравнения со стандартным сопротивлением в интервале температур 300–420 К. Определение оптической ширины запрещенной зоны E_o при 293 К проводилось по краю оптического поглощения пленок толщиной 20 мкм.

Термическая устойчивость стекол. Мессбауэровские спектры стекол в общем случае представляют собой суперпозицию одиночной уширенной линии (спектр I: изомерный сдвиг $\delta = 1,70$ мм/с и ширина линии на полувысоте G = 1,20 мм/с)) и квадрупольного дублета (спектр II: $\delta = 3,55$ мм/с, квадрупольное расщепление $\Delta = 0,74$ мм/с и ширина компонент квадрупольного дублета G = 0,95 мм/с (рис. 1, *a*). Интенсивность спектра II тем меньше, чем выше содержание в стекле As₂Se₃ (в стеклах с z = 0,8 присутствует только четырехвалентное олово, а в стеклах с z = 0,2 присутствует только двухвалентное олово). Параметры спектров I и II не зависят от состава стекол, скорости закалки расплава и его температуры. В принципе возможно образование в стеклах с селе-

ном, или для бинарных соединений олова с мышьяком. Поэтому нами были измерены мессбауэровские спектры всех известных соединений олова с селеном и мышьяком.



Рис. 1. Мессбауэровские спектры ¹¹⁹Sn стекол (As₂Se₃)_{0,4}(SnSe)_{0,3}(GeSe)_{0,3}.
Закалка расплава проводилась от 1250 К: а — на воздухе, б — в ледяную воду, в — на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом, и от 1350 К
г — на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом. Показаны спектры, отвечающие двухвалентному олову Sn(II), четырехвалентному олову Sn(IV) и фазе SnO₂ (она появляется за счет окисления стекла при выливании расплава на металлическую плиту)

В системе олово—мышьяк самостоятельными соединениями являются SnAs и Sn₄As₃ [2]. Мессбауэровские спектры этих соединений представляли собой одиночные линии (см. рис. 2, *a*, *б*). Для SnAs получено $\delta = 2,70$ мм/с, G = 1,40 мм/с и для Sn₄As₃ получено $\delta = 2,80$ мм/с, G = 1,55 мм/с. Валентные формулы SnAs и Sn₄As₃ могут быть записаны как Sn²⁺_{0,5}Sn⁴⁺_{0,5}As³⁻ и Sn²⁺_{3.,5}Sn⁴⁺_{0,5}As³⁻₃, т. е. часть атомов олова в этих соединениях имеет свободную пару связанных с ними валентных электронов, и, вследствие того, что все атомы олова в этих соединениях имеют октаэдрическое окружение из атомов мышьяка, кристаллическая структура не препятствует свободному электронному обмену между ионами Sn⁴⁺ и Sn²⁺. Поскольку в мессбауэровских спектрах соединений олова с мышьяком отсутствуют линии с химическим сдвигом, относящиеся к разным валентным состояниям атомов олова, то можно предполагать, что время жизни отдельных валентных состояний атомов олова намного меньше времени жизни мессбауэровского уровня ^{119m}Sn и именно поэтому в спектрах наблюдается одиночная линия, величина химического сдвига которой отвечает усредненной валентности атомов олова в этих соединениях.



Puc. 2. Мессбауэровские спектры ¹¹⁹Sn соединений: *a* — SnAs, *б* — Sn₄As₃,
 e — SnSe, *e* — SnSe₂, сплава SnSe₂, полученного: *∂* — после закалки расплава
 в ледяную воду и *e* — путем выливания расплава на металлическую плиту, охлаждаемую жидки азотом. Показаны спектры, отвечающие двухвалентному олову Sn(II),
 четырехвалентному олову Sn(IV) и фазе SnO₂ (она появляется за счет окисления стекла при выливании расплава на металлическую плиту)

В системе олово—селен имеются соединения двухвалентного (SnSe) и четырехвалентного (SnSe₂) олова [2]. На рис. 2, *в*, *г* представлены мессбауэровские спектры моноселенида олова (квадрупольный дублет: $\delta = 3,55$ мм/с, $\Delta = 0,65$ мм/с и G = 0,80 мм/с) и диселенида олова (уширенная линия: $\delta = 1,55$ мм/с, G = 1,10 мм/с).

Сравнение параметров мессбауэровских спектров стекол и бинарных соединений олова с селеном и мышьяком показывает, что в структуре стекол олово стабилизируется в двух состояниях: в четырехвалентном Sn-IV (ему соответствует спектр I) и в двухвалентном Sn-II (ему соответствует спектр II), причем в обоих состояниях в ближайшем окружении олова находятся атомы селена. Доля двухвалентного олова в структуре стекол Р возрастает как с ростом скорости закалки (см. спектры на рис. 1, *a*, *б*, *в*, для которых величины Р равны соответственно 0,60 и 0,69 и 0,75), так и с ростом температуры расплава (см. спектры на рис. 1, *г*, *д*, для которых величины Р равны соответственно 0,75 и 0,81).

Поскольку в состав шихты закладываются моноселениды германия и олова, то изменение валентного состояния олова в процессе синтеза стекол может происходить только в результате процесса $As_2Se_3 + SnSe \rightarrow 2AsSe + SnSe_2$, а возрастание доли Sn-II в структуре стекла с ростом скорости закалки расплава и его температуры определяется термической неустойчивостью четырехвалентного состояния олова. В частности, нами было проведено исследование термической устойчивости соединений SnSe и SnSe₂. Оказалось, что закалка расплава от температуры плавления не изменяет спектра сплава SnSe, но приводит к появлению в спектре сплава SnSe₂ дополнительного квадрупольного дублета, отвечающего фазе SnSe (рис. 2, ∂ , e) (δ = 3,55 мм/с, Δ = 0,65 мм/с и G = 0,90 мм/с). Если закалка проводится путем охлаждения расплава в ледяную воду, то относительная площадь под спектром SnSe составляет 0,16; если закалка проводится путем выливания расплава на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом, то относительная площадь под этим спектром составляет 0,52). Это, очевидно, является следствием протекания реакции: $SnSe_2 \rightarrow SnSe + Se$. Аналогичная реакция протекает в процессе резкой закалки расплава при получении стекла, хотя избыточный селен в этом случае связывается по реакции $2AsSe + Se \rightarrow As_2Se_3$.

Несмотря на то, что соотношение двухвалентного и четырехвалентного олова в стекле зависит от скорости закалки расплава и его температуры, оптическая ширина запрещенной зоны E_o практически не зависит от режима охлаждения расплава. Температурные зависимости электропроводности стекол носят

активационный характер $\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_{\sigma}}{kT}\right]$, причем энергия активации прово-

димости также не зависит от режима охлаждения расплава. Эти факты могут быть объяснены в рамках модели стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ как полупроводниковых твердых растворов на основе соединений As_2Se_3 , AsSe, $GeSe_2$, $SnSe_2$ и SnSe: замена в структуре стекол диселенида олова ($E_0 = 1,0$ эВ) на моноселенид олова ($E_0 = 0,8$ эВ) и замена AsSe ($E_0 = 1,67$ эВ) на As_2Se_3 ($E_0 = 1,65$ эВ) в результате протекания процессов типа $SnSe_2 \rightarrow SnSe + Se$ и $2AsSe + Se \rightarrow As_2Se_3$ не сказывается на оптической ширине запрещенной зоны стекла из-за близости E_0 соответствующих соединений.

Радиационная устойчивость стекол. Исследовались только стекла, полученые закалкой расплава на воздухе от температуры расплава. Гаммаоблучение стекол, содержащих двухвалентное и четырехвалентное олово (рис. 3, *a*), приводит к появлению в мессбауэровских спектрах новой линии (спектр III: $\delta = 0,02$ мм/с, G = 1,40 мм/с), отвечающей фазе SnO₂ (рис. 3, *б*). Интенсивность спектра III возрастает с ростом дозы облучения, а при данной дозе облучения интенсивность спектра III растет с ростом содержания в стекле двухвалентного олова (рис. 4, *a*, *б*). Одновременно с ростом интенсивности спектра III уменьшается интенсивность спектра II, отвечающего двухвалентному олову (рис. 3, *a*, *б*), т. е. можно сделать вывод, что гамма-облучение стекол, содержащих двухвалентное и четырехвалентное олово, приводит к окислению Sn-II и к образованию фазы SnO₂. Однако методом рентгенофазового анализа не обнаружено образования в облученных стеклах новых фаз даже при максимальной дозе облучения. Это значит, что спектр III отвечает аморфной или мелкодисперсной фазе. В пользу такого вывода свидетельствует и тот факт, что отношение площадей под спектром III, измеренным при 80 К и 295 К, равно $3,00 \pm 0,05$, тогда как для соединения SnO₂ это отношение равно $1,3 \pm 0,05$. Стекла, содержащие только четырехвалентное олово, оказываются радиационно устойчивыми (даже при максимальной дозе облучения тонкая структура мессбауэровских спектров не изменяется).



Рис. 3. Мессбауэровские спектры ¹¹⁹Sn стекол (As₂Se₃)_{0,4}(SnSe₂)_{0,3}(GeSe₂)_{0,3} (*a*, *б*) и соединения SnSe (*e*, *c*, *d*): *a* — исходное стекло, *б* — стекло после гамма-облучения дозой 8,6·10⁹ рентген, *в* — исходное соединение, *г* — соединение после гамма-облучения дозой 8,6·10⁹ рентген, *d* — соединение после прогрева на воздухе при 820 К в течение пяти часов. Показаны спектры, отвечающие двухвалентному олову Sn-II в структуре стекла, четырехвалентному олову Sn-IV в структуре стекла, фазе SnO₂, фазе SnSe и фазе Sn₅O₆Se₅

Было проведено гамма-облучение соединений $SnSe_2$ и SnSe: для обоих соединений в мессбауэровских спектрах облученных образцов появляется линия, отвечающая фазе SnO_2 (рис. 3, *в*, *г*). На рис. 4, *в*, *г* показаны зависимости интенсивности спектра III от дозы облучения для SnSe и $SnSe_2$ — соединение $SnSe_2$ оказывается менее устойчивым по отношению к радиационному окислению по сравнению с соединением SnSe. Однако в структуре стекол ситуация меняется — радиационно более устойчивым оказывается четырехвалентное олово. Отме-

тим также, что устойчивость двухвалентного олова к радиационному окислению оказывается выше в структуре стекол.



Puc. 4. Зависимость относительной площади под мессбауэровским спектром III $P = \frac{\text{S-III}}{\text{S-I} + \text{S-II} + \text{S-III}}$ (здесь S-I, S-II и S-III — площади под спектрами I, II и III)от дозы гамма-облучения стекол: $a - (\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,4}(\text{SnSe}_2)_{0,3}(\text{GeSe}_2)_{0,3},$ $\delta - (\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,8}(\text{SnSe}_2)_{0,1}(\text{GeSe}_2)_{0,1}$ и $e - \text{соединений SnSe}_{2} - \text{SnSe}_{2}$

Следует отметить, что процесс радиационного окисления двухвалентного олова в стекле существенным образом отличается от процесса термического окисления соединения SnSe на воздухе. Во-первых, в мессбауэровском спектре продукты окисления SnSe проявляются только при температурах прогрева выше 600 К. Во-вторых, процесс окисления SnSe при температурах 650–880 К протекает с образованием фазы оксиселенида олова Sn₅O₆Se₄ (рис. 3, *d*). Спектр оксиселенида олова состоит из двух линий с параметрами $\delta_1 = 1,25$ мм/с, G = 0,95 мм/с и $\delta_2 = 0,15$ мм/с, G = 1,15 мм/с. Обе линии отвечают четырехвалентному олову и, следовательно, четырехвалентное олово в структуре Sn₅O₆Se₄ находится в двух неэквивалентных положениях. Образование фазы SnO₂ начинается только при температурах выше 900 К.

Радиационное окисление в структуре стекол двухвалентного олова не приводит к изменению физико-химических свойств стекол (рис. 5). Этот факт можно объяснить малой концентрацией фазы SnO_2 , образующейся в результате радиолиза, причем образовавшаяся при облучении фаза SnO_2 находится в мелкодисперсном состоянии, блокированном стеклом, и поэтому не оказывает заметного влияния на физико-химические свойства облученных стекол.

Различие в радиационной устойчивости стекол, содержащих двухвалентное и четырехвалентное олово, объясняется, по-видимому, различием в структуре ближнего порядка атомов Sn-II и Sn-IV: если атомы Sn-IV изоморфно замещают атомы четырехвалентного германия в структурной сетке стекла, то атомы Sn-II образуют собственные тригональные единицы. Последнее приводит к дестабилизации структурной сетки стекла и, вследствие этого, — к понижению ее радиационной стойкости.



Рис. 5. Зависимости: а — от состава плотности d, б — от микротвердости H, в — от температуры стеклования T_g и г — от энергии активации электропроводности E_σ исходных (1) и гамма-облученных (2) стекол (As₂Se₃)_{1-z}(SnSe)_{z-0,1}(GeSe)_{0,1} дозой 8,6·10⁹ рентген

Заключение.

В структуре стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ обнаружено два валентных состояния атомов олова (двухвалентное и четырехвалентное) и показано, что их количественное соотношение в стекле определяется скоростью закалки расплава и его температурой. Оптическая ширина запрещенной зоны и энергия активации электропроводности стекла данного состава не зависят от соотношения концентраций Sn-II и Sn-IV, что объясняется в рамках модели стекол как полупроводниковых твердых растворов. Установлено, что гамма-облучение стекол (As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x приводит к частичному окислению двухвалентного олова в структуре стекла с образованием аморфной (мелкодисперсной) фазы SnO₂. Фаза SnO₂ оказывается блокированной стеклом, так что физико-химические свойства стекол (плотность, микротвердость, температура стеклования и энергия активации электропроводности) практически не изменяются при облучении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бордовский В. А., Жаркой А. Б., Кастро Р. А., Марченко А. В. Свойства и структура халькогенидных стекол, включающих двухвалентное олово // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2007. Вып. 7 (26). С. 41–50.

2. Насрединов Ф. С., Немов С. А., Мастеров В. Ф., Серегин П. П. Мессбауэровские исследования двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционой энергией в халькогенидах свинца // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 11. С. 1897–1917.