

В. А. Бордовский, А. Б. Жаркой, Р. А. Кастро, А. В. Марченко

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ДВУХВАЛЕНТНОЕ ОЛОВО

В стеклах $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z-x(GeSe)_x$ идентифицированы два валентных состояния атомов олова Sn^{2+} и Sn^{4+} . Присутствие примесных атомов олова с ненасыщенными химическими связями не приводит к примесной проводимости. Этот факт объясняется на основе модели легированных стекол как твердых растворов, свойства которых определяются их составом.

V. Bordovsky, A. Jarkoi, R. Castro, A. Marchenko

PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE CHALCOGENIDE GLASSES CONTAINING DIVALENT TIN

Two valent states of Sn^{2+} and Sn^{4+} tin atoms are identified in the $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z-x(GeSe)_x$ and $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)z-x(GeSe_2)_x$ glasses. The presence of tin impurity atoms with non-saturated chemical bonds does not result in impurity conductivity. This fact is explained on the basis of the model of doped glass as solid solutions which properties are determined by their contents.

Согласно современным представлениям, в гомогенном халькогенидном стеклообразном полупроводнике атомы, составляющие структурную сетку стекла, используют все свои валентные электроны на образование связей с окружающими атомами (правило «N-8») [1]. Справедливость таких представлений была подтверждена в ряде работ с использованием эффекта Мессбауэра, позволяющего идентифицировать валентное состояние атомов в стеклах [2]. Однако существуют стеклообразные системы, для которых не выполняется правило «N-8» [3]. Типичным примером такой системы являются стекла

$\text{As}_2\text{Se}_3\text{--CeSe--SnSe}$, для которых вследствие их состава возможно присутствие в структурной сетке атомов олова и германия как в четырехвалентном, так и в двухвалентном состояниях.

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию стекол двух систем и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe}_2)_{z-x}(\text{GeSe}_2)_x$ (стекла I) и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_{z-x}(\text{GeSe})_x$ (стекла II), различающихся возможным валентным состоянием атомов олова и германия. Исследована также термическая устойчивость двухвалентного олова в стеклах.

Методика эксперимента

Образцы получались сплавлением элементарных веществ в вакуумированных до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевых ампулах. Синтез проводился при 1250 К в течение 4 ч при вибрационном перемешивании расплава. Закалка расплава весом 5 г производилась либо на воздухе, либо в ледяной воде, 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 МИМ-8 и при просмотре образцов в инфракрасном микроскопе МИК-1.

Синтез бинарных соединений олова с селеном и мышьяком проводили сплавлением Sn и Se (Sn и As), взятых в стехиометрических количествах, в вакуумированных кварцевых ампулах, затем следовал отжиг сплавов при температуре несколько ниже температуры солидуса в течение 350 ч с последующей проверкой на однофазность при помощи рентгенофазового анализа.

Плотность стекол d определялась при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в толуоле с погрешностью $\pm 0,002$ г/см³, а воспроизводимость на образцах параллельных плавок была не хуже $\pm 0,02$ г/см³. Микротвердость H измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Относительная ошибка измерения была не более 2%. Определение температуры стеклования T_g производилось на пирометре Курнакова ФПК-59 с использованием навески вещества 1 г и со скоростью нагрева 9 град. мин⁻¹. Погрешность в определении температуры стеклования была $\pm 3^\circ$. Измерение температурной зависимости электропроводности проводилось методом сравнения со стандартным сопротивлением в интервале температур 300–420 К.

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn снимались на промышленном спектрометре СМ-2201 при 80 К с источником $\text{Ca}^{119\text{mm}}\text{SnO}_3$, и изомерные сдвиги спектров приводятся относительно SnO_2 . Погрешности в определении изомерного сдвига δ составляли $\pm 0,02$ мм/с, а ширины линий G и квадрупольного расщепления Δ — $\pm 0,03$ мм/с. Доля двухвалентного олова в структуре стекол определялась по соотношению $P = \frac{S\text{-II}}{S\text{-II} + S\text{-IV}}$ (где S-II и S-IV — площади под спектрами Sn-II и Sn-IV) с погрешностью $\pm 0,02$.

Определение оптической ширины запрещенной зоны E_0 проводилось по краю оптического поглощения пленок толщиной 20 мкм, которые готовились методом горячего прессования. Измерения проводились при 297 К на инфракрасном спектрофотометре «Hittachi recording spectrophotometer ERS-3». Погрешность в определении E_0 составляла $\pm 0,01$ эВ. Электронные спектры сни-

мались на спектрометре «Hewlett Packard», погрешность в определении энергии связи электронов была $\pm 0,1$ эВ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn стекол I представляют собой одиночные уширенные линии ($G = 1,20$ мм/с), изомерный сдвиг которых ($\delta = 1,70$ мм/с) не зависит от состава стекол и типичен для соединений четырехвалентного олова (спектр Sn-IV). Мессбауэровские спектры стекол II в общем случае представляют собой суперпозицию одиночной уширенной линии ($\delta = 1,70$ мм/с и $G = 1,20$ мм/с) (спектр Sn-IV) и квадрупольного дублета ($\delta = 3,55$ мм/с, $\Delta = 0,74$ мм/с и $G = 0,92$ мм/с), изомерный сдвиг которого типичен для соединений двухвалентного олова (спектр Sn-II) (рис. 1). Параметры спектров I и II не зависят от состава стекол, скорости закалки расплава и его температуры.

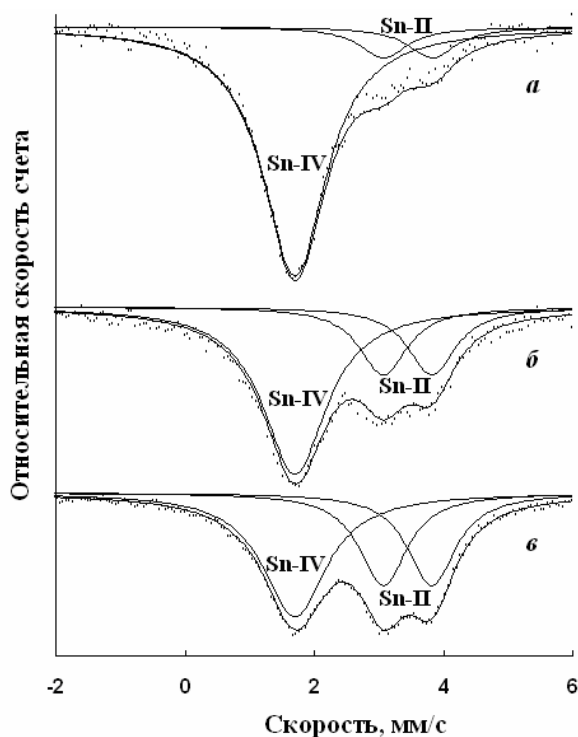


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn стекол, полученных методом закалки расплава на воздухе: *a* — $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,4}(\text{SnSe})_{0,1}(\text{GeSe})_{0,5}$; *б* — $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,4}(\text{SnSe})_{0,2}(\text{GeSe})_{0,4}$ и *в* — $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,4}(\text{SnSe})_{0,3}(\text{GeSe})_{0,3}$.

Показаны спектры, отвечающие двухвалентному Sn-II и четырехвалентному олову Sn-IV

В принципе возможно образование в стеклах структурных единиц олова, характерных для бинарных соединений олова с селеном или бинарных соединений олова с мышьяком. Поэтому нами были измерены мессбауэровские спектры всех известных соединений олова с селеном и мышьяком.

В системе олово—мышьяк самостоятельными соединениями являются SnAs и Sn_4As_3 . Мессбауэровские спектры этих соединений представляли собой одиночные линии (см. рис. 2, *a*, *б*, причем для SnAs получено $\delta = 2,70$ мм/с,

$G = 1,40$ мм/с и для Sn_4As_3 получено $\delta = 2,80$ мм/с, $G = 1,55$ мм/с). Валентные формулы SnAs и Sn_4As_3 могут быть записаны как $\text{Sn}^{2+}_{0,5}\text{Sn}^{4+}_{0,5}\text{As}^{3-}$ и $\text{Sn}^{2+}_{3,5}\text{Sn}^{4+}_{0,5}\text{As}^{3-}_3$, 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 Sn^{4+} и Sn^{2+} . 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 $^{119\text{m}}\text{Sn}$ и именно поэтому в спектрах наблюдается одиночная линия, величина химического сдвига которой отвечает усредненной валентности атомов олова в этих соединениях. В системе олово—селен имеются соединения двухвалентного (SnSe) и четырехвалентного (SnSe_2) олова. 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).

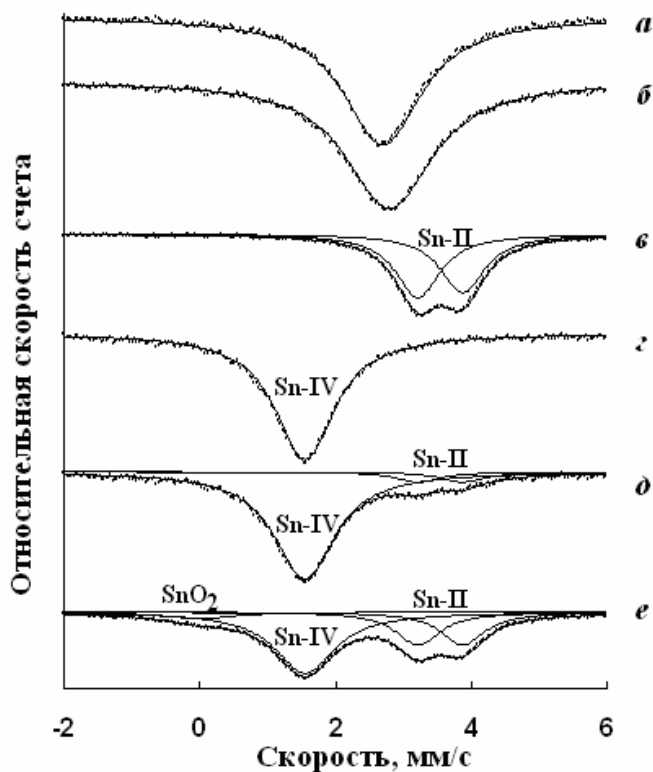


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn соединений: *a* — SnAs , *б* — Sn_4As_3 , *в* — SnSe , *г* — SnSe_2 , сплава SnSe_2 , полученного после закалки расплава: *д* — в ледяную воду и *е* — путем выливания расплава на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом. Показаны спектры, отвечающие двухвалентному олову Sn(II) , четырехвалентному олову Sn(IV) и фазе SnO_2 (она появляется за счет окисления стекла при выливании расплава на металлическую плиту)

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 (ему соответствует спектр Sn-IV) и в двухвалентном (ему соответствует спектр Sn-II), причем в обоих состояниях в ближайшем окружении олова находятся атомы селена. Отношение площадей под спектрами Sn-II и Sn-IV зависит от соотношения в стекле GeSe, SnSe и As₂Se₃: при фиксированном содержании As₂Se₃ доля двухвалентного олова возрастает с увеличением соотношения SnSe/GeSe в стекле (рис. 1, а, б, в), и максимальное количество Sn-II обнаружено в стекле состава (As₂Se₃)_{0,4}(SnSe)_{0,3}(GeSe)_{0,3}. В стеклах, для которых выполняется соотношение GeSe/SnSe = 1, интенсивность спектра Sn-II тем больше, чем меньше содержится в стекле As₂Se₃ (в стеклах с $z = 0,8$ присутствует только четырехвалентное олово, а в стеклах с $z = 0,2$ присутствует только двухвалентное олово). Доля двухвалентного олова в структуре стекол Р возрастает как с ростом скорости закалки (см. спектры на рис. 3, а, 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. 3 в, г, для которых величины Р равны соответственно 0,75 и 0,81). Отметим, что даже образцы стекол, содержащие максимальное количество Sn-II, обладали всеми признаками стекла (рентгеноаморфность, прозрачность в ИК-области, отсутствие микровключений, раковистый излом), и поэтому исключается возможность выделения двухвалентного олова в виде микрокристаллических включений.

Присутствие двухвалентного олова в структуре стекол II обнаруживается и в фотоэлектронных спектрах олова. Спектр стекла (As₂Se₃)_{0,4}(SnSe)_{0,3}(GeSe)_{0,3}, содержащего, согласно мессбауэровским данным, только Sn-IV, представляет собой одиночную линию, отвечающую энергии связи 3d_{5/2} электронов олова $E(3d_{5/2}) = 486,0$ эВ. Близкое значение $E(3d_{5/2})$ получено и для случая спектра олова в SnSe₂ (486,2 эВ), что позволяет подтвердить вывод о четырехвалентности олова в данном стекле. Электронный спектр стекла (As₂Se₃)_{0,4}(SnSe)_{0,3}(GeSe)_{0,3}, содержащего, согласно мессбауэровским данным, смесь Sn-IV и Sn-II, пред-

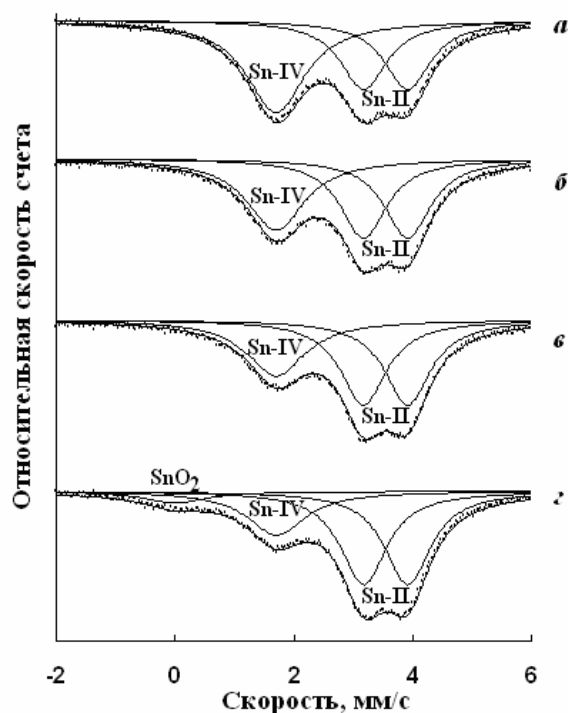


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ¹¹⁹Sn стекол (As₂Se₃)_{0,4}(SnSe)_{0,3}(GeSe)_{0,3}. Закалка расплава проводилась от 1250 К: а — на воздухе, б — в ледяной воде, в — на металлической плите, охлаждаемой жидким азотом и г — от 1350 К на металлической плите, охлаждаемой жидким азотом. Показаны спектры, отвечающие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

ставляет собой наложение двух линий, отвечающих $E(3d_{5/2}) = 486$ эВ и $E(3d_{3/2}) = 485,3$ эВ, причем последнее значение энергии связи $3d_{5/2}$ электронов близко к энергии связи этих электронов в SnSe (485,4 эВ). Иными словами, имеется хорошее согласие данных мессбауэровской и электронной спектроскопии о валентном состоянии олова в структуре стекол.

Методом фотоэлектронной спектроскопии было идентифицировано также валентное состояние атомов германия, мышьяка и селена в структуре стекол I и II. Энергии связи $3d_{3/3,5/2}$ электронов этих атомов не зависят от состава стекла [для стекол состава $(As_2Se_3)_{0,4}(SnSe_2)_{0,3}(CeSe_2)_{0,3}$ и $(As_2Se_3)_{0,4}(SnSe)_{0,3}(GeSe)_{0,3}$ они равны $E(Ge) = 31,4$ эВ, $E(Se) = 42,6$ эВ и $E(As) = 54,6$ эВ]. Для $3d_{3/2,5/2}$ электронов германия это значение близко к энергии связи $3d_{3/3,5/2}$ электронов германия в $GeSe_2$ $E(Ge) = 31,3$ эВ. Последний факт свидетельствует в пользу того, что германий в структуре исследованных стекол только четырехвалентен, и лишь атомы олова в определенной области составов могут частично находиться в двухвалентном состоянии.

Поскольку в состав шихты закладываются моноселениды германия и олова, то изменение валентного состояния олова и германия в процессе синтеза стекол может происходить только в результате процессов $As_2Se_3 + SnSe \rightarrow 2AsSe + SnSe_2$ и $As_2Se_3 + GeSe \rightarrow 2AsSe + GeSe_2$, 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 (см. рис. 2, *d*, *e*) ($\delta = 3,55$ мм/с, $\Delta = 0,65$ мм/с и $G = 0,90$ мм/с) (если закалка проводится путем охлаждения расплава в ледяной воде, 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: $SnSe_2 \rightarrow SnSe + Se$. Очевидно, что аналогичная реакция протекает в процессе резкой закалки расплава при получении стекла, хотя избыточный селен в этом случае связывается по реакции $2AsSe + Se \rightarrow As_2Se_3$.

Изменение валентного состояния олова и германия в процессе синтеза стекол II должно приводить к появлению дополнительных состояний мышьяка и селена, хотя в фотоэлектронных спектрах такие состояния не обнаруживаются. Объясняется это тем, что энергии связи $3d_{3/2,5/2}$ электронов мышьяка и селена слабо зависят от состава стеклообразных сплавов (для As_2Se_3 и $AsSe$ энергии связи $3d_{3/3,5/2}$ электронов мышьяка (а также селена) различаются менее чем на 0,1 эВ)

Исходя из полученных данных о валентном состоянии атомов олова и германия, следовало ожидать, что зависимости от состава таких свойств стекол I, как плотность d , микротвердость H и температура стеклования T_g , будут типичными для халькогенидных стекол, включающих только атомы с насыщенными химическими связями. Действительно, наблюдаются линейные зависимости d , H и T_g от x (при фиксированной величине z) — замена $GeSe_2$ на $SnSe_2$ сопро-

вождается возрастанием плотности и уменьшением микротвердости и температуры стеклования стекол I (рис. 4, 5 и 6).

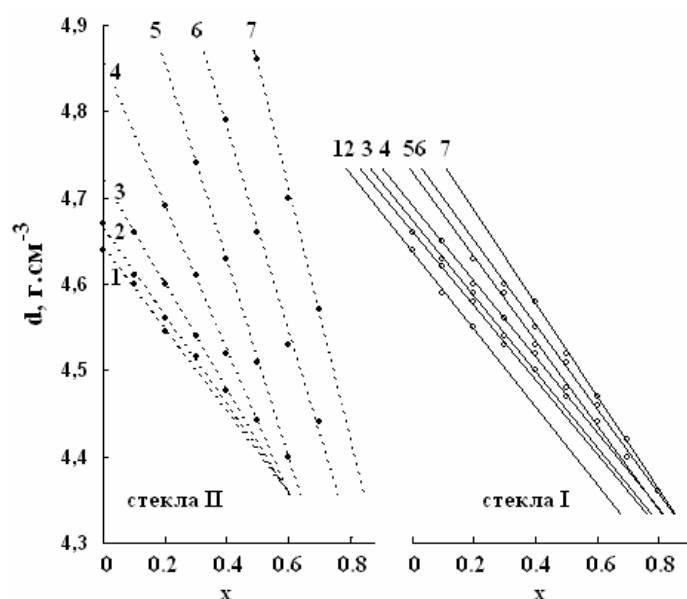


Рис. 4. Зависимости от x плотности d стекол I и II. Экспериментальные зависимости 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 относятся соответственно к составам с $z = 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2$

Как видно из рис. 4, наличие двухвалентного олова в структурной сетке стекол системы II принципиально не меняет характера зависимостей плотности от состава — они остаются линейными, и замена GeSe на SnSe сопровождается возрастанием плотности. Однако стабилизация двухвалентного олова в стеклах II кардинально меняет характер зависимостей микротвердости и температуры стеклования от состава (рис. 5 и 6): вместо простых линейных зависимостей, наблюдавшихся для стекол I, имеют место более сложные зависимости. Область составов, где происходит изменение наклона кривых, отвечает, согласно мессбауэровским данным, изменению валентного состояния олова.

Нельзя было исключить возможность того, что наличие в стекле атомов двухвалентного олова приведет к появлению примесной проводимости. Однако температурные зависимости электропроводности стекол I и II носят активационный характер $\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_\sigma}{kT}\right]$ (здесь E_σ — энергия активации проводимости), появление примесной проводимости для стекол II, содержащих как малые, так и большие количества двухвалентного олова, не отмечается. Зависимости E_σ от состава всех стекол носят линейный характер, причем наблюдается схожесть в зависимостях E_0 и E_σ от состава — замена селенидов германия на селениды олова в структуре стекол сопровождается ростом как E_0 , так и E_σ , хотя энергия активации проводимости более резко зависит от состава (рис. 7).

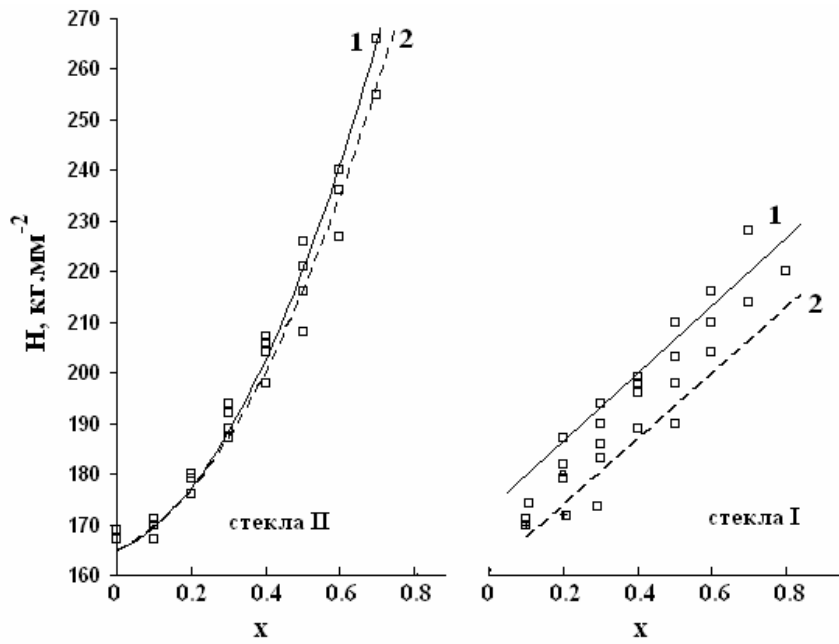


Рис. 5. Зависимости от x микротвердости H стекол I и II.

Экспериментальные зависимости 1 и 2 относятся соответственно к составам с $z = 0,2$ и $0,8$, тогда как для остальных значений z экспериментальные зависимости лежат между зависимостями 1 и 2. Для стекол I зависимости 1 и 2 описываются формулами:

$H = 6,7x + 106$ и $H = 6,5x + 95$. Для стекол II зависимости 1 и 2 описываются формулами:

$$H = 1,65x^2 + 2,8x + 165 \text{ и } H = 1,45x^2 + 2,9x + 165$$

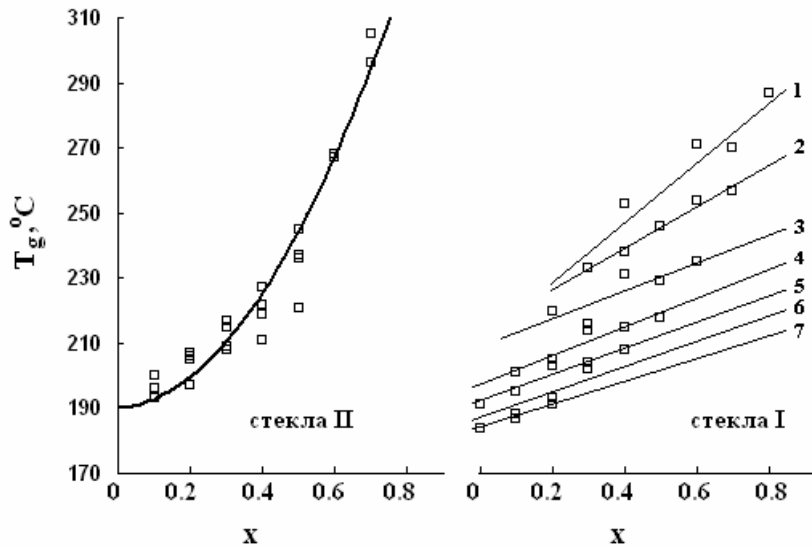


Рис. 6. Зависимости от x температуры размягчения T_g стекол I и II.

Для всех стекол II экспериментальные зависимости описываются формулой $T_g = 2,02x^2 + 0,78x + 190$. Экспериментальные зависимости 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 для стекол I относятся соответственно к составам с $z = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$

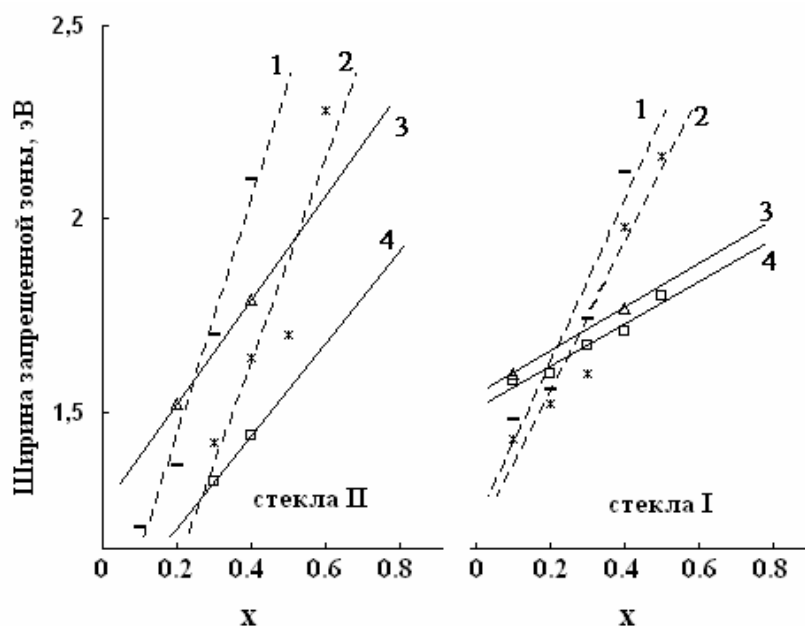


Рис. 7. Зависимости от x оптической ширины запрещенной зоны E_0 (прямые 1 и 2) и энергии активации проводимости E_a (прямые 3 и 4) стекол I и II.

Зависимости 1 и 3 относятся к составам с $z = 0,6$,
а зависимости 2 и 4 — к составам с $z = 0,4$

Таким образом, для стекол, включающих атомы двухвалентного олова, не обнаружены примесная проводимость и примесное оптическое поглощение. Это противоречит правилу «N-8», и, по-видимому, существует более общий механизм, ответственный за отсутствие примесной проводимости стекол, содержащих атомы с ненасыщенными химическими связями. В частности, зависимости от состава электрофизических свойств как стекол I, так и стекол II могут быть объяснены в рамках модели многокомпонентных ХСП как полупроводниковых твердых растворов (в данном случае это твердые растворы на основе As_2Se_3 , $AsSe$, $GeSe_2$, $GeSe$, $SnSe_2$ и $SnSe$).

В пользу модели твердых растворов свидетельствует, в частности, линейное возрастание плотности стекол I при замене $GeSe_2$ на $SnSe_2$, если учесть плотности $GeSe_2$ ($d = 4,56 \text{ г/см}^3$) и $SnSe_2$ ($d = 5,13 \text{ г/см}^3$) (см. рис. 4). Более резкая зависимость d от x для стекол II естественным образом объясняется существенным различием плотностей $GeSe$ ($d = 4,96 \text{ г/см}^3$) и $SnSe$ ($d = 6,18 \text{ г/см}^3$) (см. рис. 4). Уменьшение микротвердости при замене селенидов германия на селениды олова в структуре этих стекол естественным образом коррелирует с уменьшением их температуры размягчения (см. рис.5 и 6).

В рамках модели стекол как твердых растворов объясняются и зависимости оптической ширины запрещенной зоны стекол от состава: замена в структуре стекол широкозонных полупроводников — селенидов германия ($E_0 = 2,5 \text{ эВ}$ для $GeSe_2$ и $E_0 = 1,1 \text{ эВ}$ для $GeSe$) на узкозонные полупроводники — селениды олова ($E_0 = 1,0 \text{ эВ}$ для $SnSe_2$ и $E_0 = 0,8 \text{ эВ}$ для $SnSe$) должно приводить к уменьшению E_0 , что и наблюдается в эксперименте. При этом следует

ФИЗИКА

иметь в виду, что замена в структуре стекол As_2Se_3 на AsSe (в результате протекания процессов типа $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{SnSe} \rightarrow 2\text{AsSe} + \text{SnSe}_2$) не сказывается на оптической ширине запрещенной зоны стекла из-за близости E_0 соединений As_2Se_3 (1,65 эВ) и AsSe (1,67 эВ). Этим же объясняется экспериментальный факт: несмотря на то, что соотношение двухвалентного и четырехвалентного олова в стекле данного состава существенно зависит от скорости закалки расплава и его температуры, ширина запрещенной зоны практически не зависит от режима охлаждения расплава

Итак, на основе всего описанного выше можно сделать следующие выводы. Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn в структуре стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_{z-x}(\text{GeSe})_x$ идентифицированы два валентных состояния атомов олова (двухвалентное Sn-II и четырехвалентное Sn-IV) и показано, что их количественное соотношение в стекле зависит от скорости закалки расплава и его температуры. Присутствие в структурной сетке стекла двухвалентного олова не приводит к появлению примесной проводимости или к появлению примесного оптического поглощения. Предлагается рассматривать стекла $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_{z-x}(\text{GeSe})_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe}_2)_{z-x}(\text{GeSe}_2)_x$ в качестве полупроводниковых твердых растворов, электрофизические свойства которых зависят как от электрофизических свойств исходных компонент, так и от состава твердых растворов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бордовский Г. А., Кастро Р. А., Насрединов Ф. С. Природа структурных перестроений стекол $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Te}_x$ // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2006. № 6 (15). С. 52–58.
2. Серегин П. П. Физические основы мессбауэровской спектроскопии. СПб., 2002.
3. Бордовский Г. А., Кастро Р. А. Состояние атомов железа и олова в стеклообразных полупроводниках $\text{Ge}_{28.5}\text{P}_{15}\text{S}_{56.5}$ и $\text{Ge}_{27}\text{P}_{17}\text{Se}_{56}$ // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 32. № 3. С. 431–437.