

Термическая и радиационная устойчивость валентных состояний олова в структуре полупроводниковых стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z-x(GeSe)_x$

© Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро, А.В. Марченко, С.А. Немов*, П.П. Серегин[†]

Российский государственный педагогический университет,
191186 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 апреля 2007 г. Принята к печати 4 мая 2007 г.)

Количественное 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. Облучение стекол γ -квантами приводит к частичному окислению двухвалентного олова с образованием аморфной (мелкодисперсной) фазы SnO_2 , блокированной стеклом, так что физико-химические свойства стекол (плотность, микротвердость, температура стеклования и энергия активации электропроводности) практически не изменяются при облучении.

PACS: 61.43.Fs, 76.80+y, 78.66.Jg

1. Введение

Согласно данным мессбауэровской спектроскопии, в структуре стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z-x(GeSe)_x$ возможна стабилизация олова как в двухвалентном (Sn-II), так и 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 стеклах $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z-x(GeSe)_x$ состояний Sn-II и Sn-IV.

2. Методика эксперимента

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 остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. тонкостенных кварцевых ампулах при 1250 К в течение 4 ч с вибрационным перемешиванием расплава. Закалка расплава весом 5 г производилась либо на воздухе, либо погружением в ледяную воду, либо выливанием расплава на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом от температуры расплава (1250 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, 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.

Облучение γ -квантами проводилось на установке „Исследователь“. Источником излучения служил ^{60}Co , доза облучения менялась от 10^8 до $8.6 \cdot 10^9$ Р. Образцы находились в кварцевых тиглях при температуре 330 К на воздухе. Термическое окисление стеклообразных и кристаллических образцов проводилось путем нагрева порошков на воздухе при температурах 370–1170 К в течение 5 ч.

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn снимались при 80 К с источником $Ca^{119m}SnO_3$, изомерные сдвиги спектров приводятся относительно SnO_2 . 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 $P = (S-II)/(S-II + S-IV)$ (где $S-II$ и $S-IV$ — площади под спектрами Sn-II и Sn-IV) с погрешностью ± 0.02 . Электронные спектры снимались на спектрометре „Hewlett Packard“. Погрешность в определении энергии связи электронов была ± 0.1 эВ. 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.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Термическая устойчивость стекол

Мессбауэровские спектры стекол в общем случае представляют собой суперпозицию одиночной уширен-

[†] E-mail: ppseregin@hotmail.ru

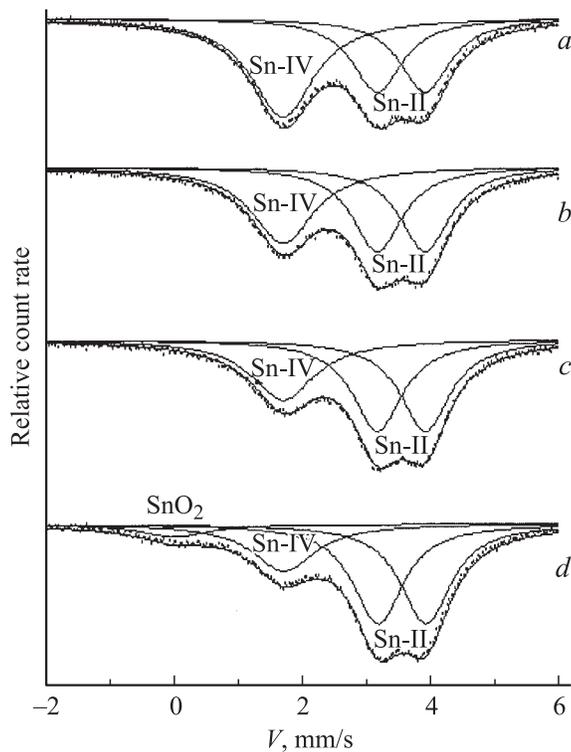


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{SnSe})_{0.3}(\text{GeSe})_{0.3}$. Закалка расплава проводилась от 1250 К на воздухе (а), погружением в ледяную воду (б), выливанием на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом (с), и от 1350 К выливанием на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом (д). 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).

ной линии (спектр I: изомерный сдвиг $\delta = 1.70$ мм/с, 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, ширина компонент квадрупольного дублета $G = 0.95$ мм/с) (рис. 1, а). Интенсивность спектра II тем меньше, чем выше содержание в стекле As_2Se_3 (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 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 [2]. Мессбауэровские спектры этих соединений представляли собой одиночные линии (см. рис. 2, а, б; 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 $\text{Sn}_{0.5}^{2+}\text{Sn}_{0.5}^{4+}\text{As}_3^{3-}$ и

$\text{Sn}_{3.5}^{2+}\text{Sn}_{0.5}^{4+}\text{As}_3^{3-}$, 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, 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. В системе олово–селен имеются соединения двухвалентного (SnSe) и четырехвалентного (SnSe_2) олова [2]. На рис. 2, с, д 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

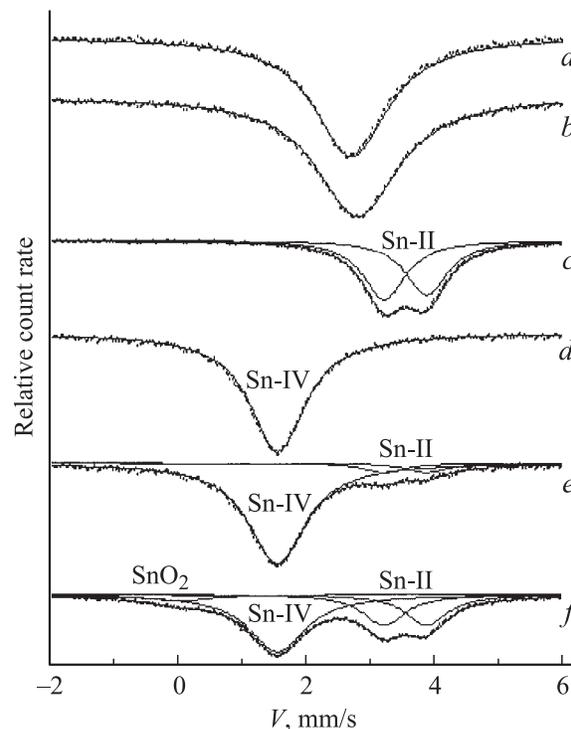


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn соединений SnAs (а), Sn_4As_3 (б), SnSe (с), SnSe_2 (д–ф). е, ф — осуществлялась закалка SnSe_2 погружением расплава в ледяную воду (е) и путем выливания расплава на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом (ф). Показаны спектры, отвечающие двухвалентному олову Sn-II, четырехвалентному олову Sn-IV и фазе SnO_2 (она появляется за счет окисления стекла при выливании расплава на металлическую плиту).

стабилизируется в двух состояниях: четырехвалентном Sn-IV (ему соответствует спектр I) и двухвалентном Sn-II (ему соответствует спектр II), причем в обоих состояниях в ближайшем окружении олова находятся атомы селена. Доля двухвалентного олова в структуре стекол P возрастает как с ростом скорости закалки (см. спектры на рис. 1, *a, b, c*, для которых величины P равны соответственно 0.60 и 0.69 и 0.75), так и с ростом температуры расплава (см. спектры на рис. 1, *c, d*, для которых величины P равны соответственно 0.75 и 0.81). Отметим, что даже образцы стекол, содержащие максимальное количество Sn-II, обладали всеми признаками стекла (рентгеноаморфность, прозрачность в инфракрасной области, отсутствие микровключений, раковистый излом), и поэтому исключена возможность выделения двухвалентного олова в виде микрорекристаллических включений.

Методом фотоэлектронной спектроскопии было идентифицировано также валентное состояние атомов германия в структуре стекол — энергия связи $3d_{3/2,5/2}$ -электронов атомов германия не зависит от режима закалки расплава и близка к энергии связи $3d_{3/2,5/2}$ -электронов германия в GeSe_2 (31.3 эВ). Это является очевидным свидетельством в пользу того, что германий в структуре стекол только четырехвалентен, и лишь атомы олова могут находиться как в четырехвалентном, так в двухвалентном состояниях.

Поскольку в состав шихты закладываются моноселениды германия и олова, изменение валентного состояния олова и германия в процессе синтеза стекол может происходить только в результате процессов $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{SnSe} \rightarrow 2\text{AsSe} + \text{SnSe}_2$ и $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{GeSe} \rightarrow 2\text{AsSe} + \text{GeSe}_2$, 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 (рис. 2, *e, f*) ($\delta = 3.55$ мм/с, $\Delta = 0.65$ мм/с и $G = 0.90$ мм/с) (если закалка проводится погружением 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: $\text{SnSe}_2 \rightarrow \text{SnSe} + \text{Se}$. Аналогичная реакция протекает в процессе резкой закалки расплава при получении стекла, хотя избыточный селен в этом случае связывается по реакции $2\text{AsSe} + \text{Se} \rightarrow \text{As}_2\text{Se}_3$.

Несмотря на то что соотношение двухвалентного и четырехвалентного олова в стекле данного состава существенно зависит от скорости закалки расплава и его температуры, оптическая ширина запрещен-

ной зоны E_o практически не зависит от режима охлаждения расплава. Температурные зависимости электропроводности σ стекол носят активационный характер, $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT)$ (T — температура, k — постоянная Больцмана), причем энергия активации проводимости E_σ также не зависит от режима охлаждения расплава. Эти факты могут быть объяснены в рамках модели стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_z-x(\text{GeSe})_x$ как полупроводниковых твердых растворов на основе соединений As_2Se_3 , AsSe , GeSe_2 , SnSe_2 и SnSe : замена в структуре стекол диселенида олова ($E_o = 1.0$ эВ) на моноселенид олова ($E_o = 0.8$ эВ) и замена AsSe ($E_o = 1.67$ эВ) на As_2Se_3 ($E_o = 1.65$ эВ) в результате протекания процессов типа $\text{SnSe}_2 \rightarrow \text{SnSe} + \text{Se}$ и $2\text{AsSe} + \text{Se} \rightarrow \text{As}_2\text{Se}_3$ не сказывается на оптической ширине запрещенной зоны стекла из-за близости E_o соответствующих соединений.

3.2. Радиационная устойчивость стекол

Исследовались только стекла, полученные закалкой расплава на воздухе от температуры расплава. Облучение 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, *b*). 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, кривые *a, b*). Одновременно с ростом интенсивности спектра III уменьшается интенсивность спектра II, отвечающего двухвалентному олову (рис. 3, *a, b*), т.е. можно сделать вывод, что γ -облучение стекол, содержащих двухвалентное и четырехвалентное олово, приводит к окислению Sn-II и 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, измеренном при 80 и 295 К, равно 3.00 ± 0.05 , тогда как для соединения SnO₂ это отношение равно 1.3 ± 0.05 . Стекла, содержащие только четырехвалентное олово, оказываются радиационно устойчивыми (даже при максимальной дозе облучения тонкая структура мессбауэровских спектров не изменяется).

Было проведено γ -облучение соединений SnSe₂ и SnSe: для обоих соединений в мессбауэровских спектрах облученных образцов появляется линия, отвечающая фазе SnO₂ (рис. 3, *c, d*). На рис. 4 (кривые *c, d*) показаны зависимости интенсивности спектра III от дозы облучения для SnSe и SnSe₂ — соединение SnSe₂ 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. Отметим также, что устойчивость двухвалентного олова

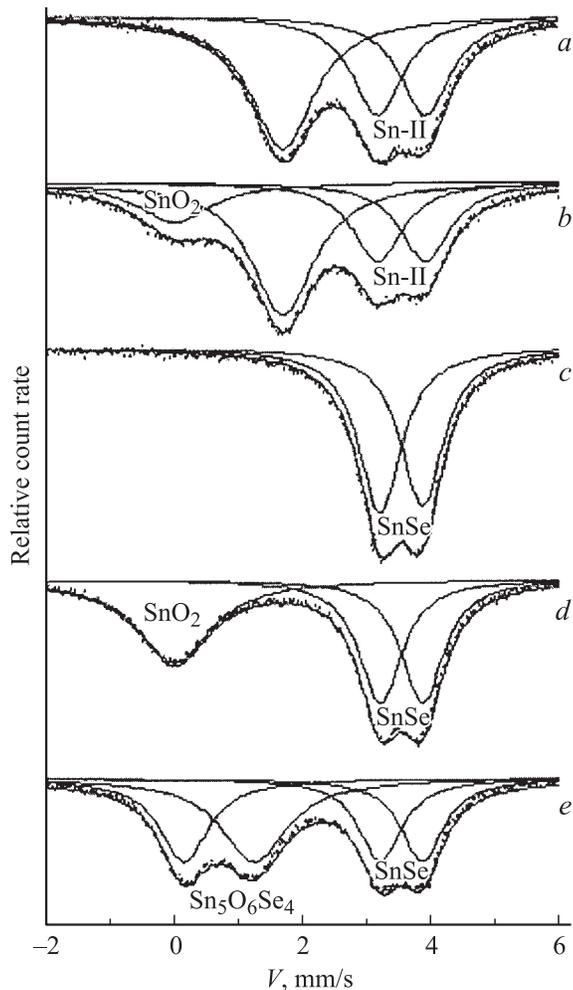


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{SnSe})_{0.3}(\text{GeSe})_{0.3}$ (*a, b*) и соединений SnSe (*c, d, e*). *a* — исходное стекло, *b* — стекло после γ -облучения дозой $8.6 \cdot 10^9 \text{ P}$, *c* — исходное соединение, *d* — соединение после γ -облучения дозой $8.6 \cdot 10^9 \text{ P}$, *e* — соединение после прогрева на воздухе при 820 К в течение 5 ч. Показаны спектры, отвечающие двухвалентному олову Sn-II в структуре стекла, четырехвалентному олову Sn-IV в структуре стекла, фазе SnO_2 , фазе SnSe и фазе $\text{Sn}_5\text{O}_6\text{Se}_4$.

к радиационному окислению оказывается выше в структуре стекол.

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 $\text{Sn}_5\text{O}_6\text{Se}_4$ (рис. 3, *e*). Спектр оксиселенида олова состоит из двух линий с параметрами $\delta = 1.25 \text{ мм/с}$, $G = 0.95 \text{ мм/с}$ и $\delta = 0.15 \text{ мм/с}$, $G = 1.15 \text{ мм/с}$. Обе линии отвечают четырехвалентному олову, и, следовательно, четырехвалентное олово в структуре $\text{Sn}_5\text{O}_6\text{Se}_4$

находится в двух неэквивалентных положениях. Образование фазы SnO_2 начинается только при температурах выше 900 К.

Радиационное окисление в структуре стекол двухвалентного олова не приводит к изменению физико-

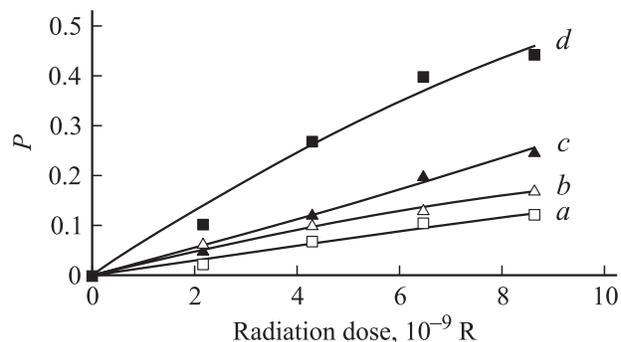


Рис. 4. Зависимости относительной площади под мессбауэровским спектром III $P = (S\text{-III})/(S\text{-I} + S\text{-II} + S\text{-III})$ (*S*-I, *S*-II и *S*-III — площади под спектрами I, II и III) от дозы γ -облучения стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{SnSe})_{0.3}(\text{GeSe})_{0.3}$ (*a*), $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.8}(\text{SnSe})_{0.1}(\text{GeSe})_{0.1}$ (*b*) и соединений SnSe (*c*), SnSe_2 (*d*).

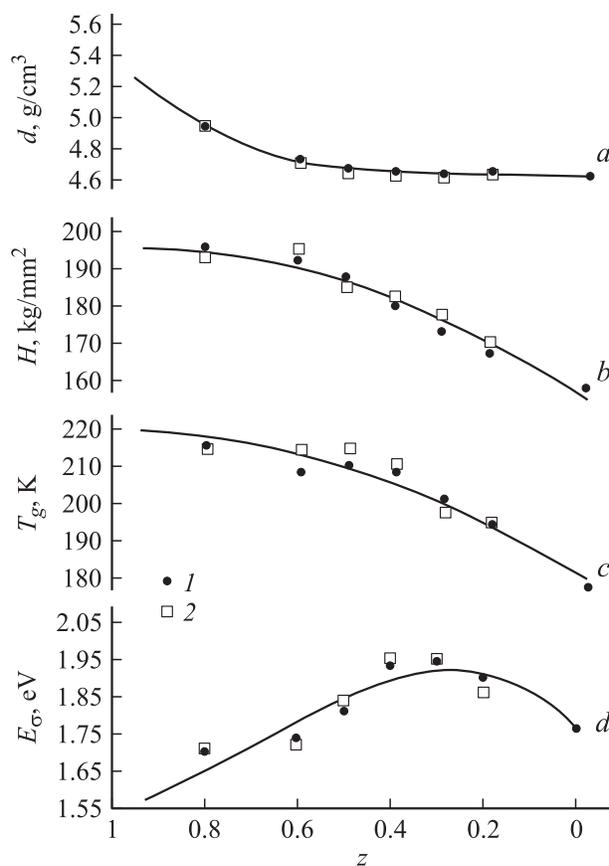


Рис. 5. Зависимости от состава плотности d (*a*), микротвердости H (*b*), температуры стеклования T_g (*c*) и энергии активации электропроводности E_σ (*d*) исходных (*1*) и γ -облученных дозой $8.6 \cdot 10^9 \text{ P}$ (*2*) стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_z(\text{GeSe})_{0.1}$.

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.

4. Заключение

В структуре стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_{z-x}(\text{GeSe})_x$ 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 γ -облучение стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_{z-x}(\text{GeSe})_x$ приводит к частичному окислению двухвалентного олова в структуре стекла с образованием аморфной (мелкодисперсной) фазы SnO_2 . Фаза SnO_2 оказывается блокированной стеклом, так что физико-химические свойства стекол (плотность, микротвердость, температура стеклования и энергия активации электропроводности) практически не изменяются при облучении.

Список литературы

- [1] Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. ФТП, **41**, 23 (2007).
- [2] Ф.С. Насредин, С.А. Немов, В.Ф. Мастеров, П.П. Серегин. ФТГ, **41**, 1897 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermal and radiating stability of valent states of tin in structure of semiconductor glasses $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_{z-x}(\text{GeSe})_x$

G.A. Bordovsky, R.A. Castro, A.V. Marchenko, S.A. Nemov*, P.P. Seregin

State Pedagogical University,
191186 St. Petersburg, Russia

* Saint-Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The quantitative ratio in glasses $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_{z-x}(\text{GeSe})_x$ of bivalent and tetravalent tin depends on speed of training melt and its temperatures. Gamma irradiation of glasses results in partial oxidation of bivalent tin with formation amorphous phase SnO_2 blocked by glass, so physical and chemical properties of glasses (density, microhardness, glass-transition temperature and energy of activation conductivity) practically do not change under irradiation.