

## Электрофизические свойства и строение халькогенидных стекол, включающих двухвалентное олово

© Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро, П.П. Серегин<sup>¶</sup>, Е.И. Теруков\*

Российский государственный педагогический университет,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 18 апреля 2006 г. Принята к печати 28 апреля 2006 г.)

Методом мёссбауэровской и фотоэлектронной спектроскопии в стеклах  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_z-x(SnSe)_x$  идентифицированы два валентных состояния атомов олова и показано, что присутствие двухвалентного олова в структурной сетке стекла не приводит к появлению примесной проводимости и примесного оптического поглощения. Предлагается рассматривать стекла  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_z-x(SnSe)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$  как полупроводниковые твердые растворы, электрофизические свойства которых зависят как от электрофизических свойств исходных компонентов, так и от состава твердых растворов.

PACS: 76.80.+y, 78.20.Ci, 78.66.Jg, 61.43.Fs

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 Мёссбауэра, позволяющего идентифицировать валентное состояние атомов в стеклах [2].

Однако существуют стеклообразные системы, для которых не выполняется правило N-8. Типичным примером такой системы являются стекла  $As_2Se_3-GeSe-SnSe$ , для которых, исходя из их состава, возможно присутствие в структурной сетке атомов олова как в четырехвалентном, так и двухвалентном состояниях. Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию стекол двух систем  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_z-x(SnSe)_x$ , где  $(z = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  и  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)$ . Использование мёссбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}Sn$  позволило сопоставить изменения валентного состояния олова в указанных стеклах с их электрофизическими свойствами.

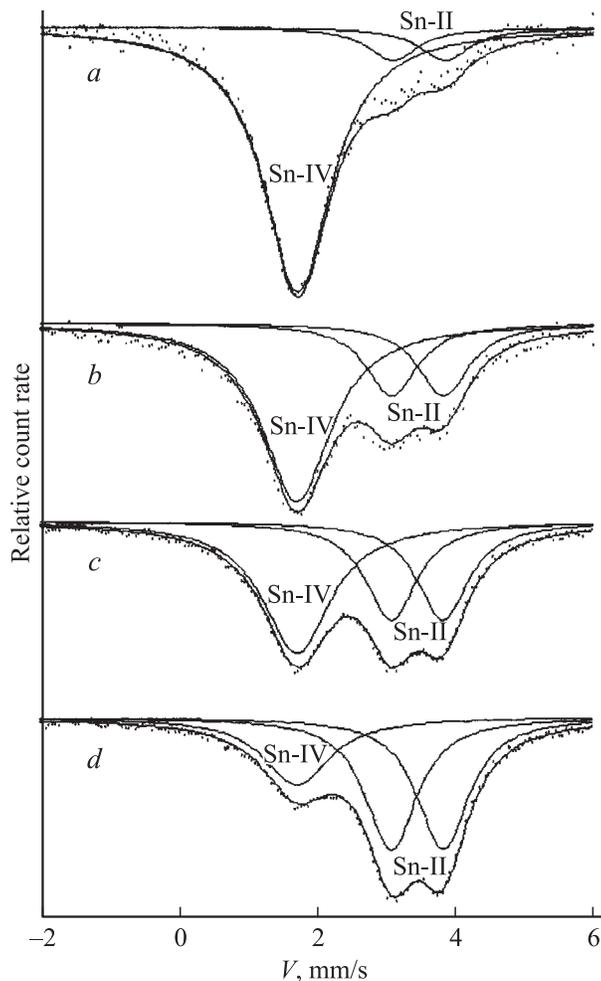
Образцы получались сплавлением элементарных веществ в вакуумированных до  $10^{-3}$  мм рт.ст. кварцевых ампулах. Синтез проводился при 1250 К в течение 4 ч при вибрационном перемешивании расплава. Закалка расплава производилась на воздухе. Критериями стеклообразного состояния служили рентгеноаморфность, однородность при просмотре полированных поверхностей в металлографическом микроскопе МИМ-8 и при просмотре образцов в инфракрасном микроскопе МИК-1. Плотность стекол определялась при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в толуоле. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Определение температуры стеклова-

ния производилось на пирометре Курнакова ФПК-59 с использованием навески вещества 1 г и скоростью нагрева 9 град/мин<sup>-1</sup>. Измерение температурной зависимости электропроводности проводилось методом сравнения со стандартным сопротивлением в интервале температур 300–420 К. Мёссбауэровские спектры  $^{119}Sn$  снимались на промышленном спектрометре СМ-2201 при 80 К с источником  $Mg_2Sn$ , и изомерные сдвиги спектров приводятся относительно  $SnO_2$ . Спектры поглощения снимались в интервале 0.7–25 мкм при 293 К на спектрометре UR-20, толщина образцов составляла 1.4 мм. Определение оптической ширины запрещенной зоны проводилось по краю оптического поглощения пленок толщиной 20 мкм, который измерялся при 297 К на инфракрасном спектрофотометре Hitachi ERS-3. Электронные спектры снимались на спектрометре Hewlett Packard.

Мёссбауэровские спектры стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$  представляют собой одиночные уширенные линии (ширина на полувысоте  $G = 1.20 \pm 0.03$  мм/с), изомерный сдвиг которых ( $\delta = 1.70 \pm 0.02$  мм/с) не зависит от состава стекол и типичен для соединений четырехвалентного олова Sn-IV. Близость изомерного сдвига спектров стекол и соединения  $SnSe_2$  позволяет сделать вывод, что в структурной сетке стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$  олово образует химические связи только с атомами селена, проявляя максимальную валентность.

Мёссбауэровские спектры стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_z-x(SnSe)_x$  в общем случае представляют собой суперпозицию одиночной уширенной линии ( $\delta = 1.70$  мм/с и  $G = 1.20$ ), отвечающей Sn-IV, и квадрупольного дуплета ( $\delta = 1.70 \pm 0.02$  мм/с, квадрупольное расщепление  $\Delta = 0.74 \pm 0.03$  мм/с и  $G = 0.92 \pm 0.03$  мм/с), изомерный сдвиг которого типичен для соединений двухвалентного олова Sn-II (рис. 1). Параметры спектров Sn-II и Sn-IV не зависят от состава стекол, но отношение площадей под спектрами Sn-II и Sn-IV зависит от соотношения в стекле GeSe

<sup>¶</sup> E-mail: PPSeregin@hotmail.ru



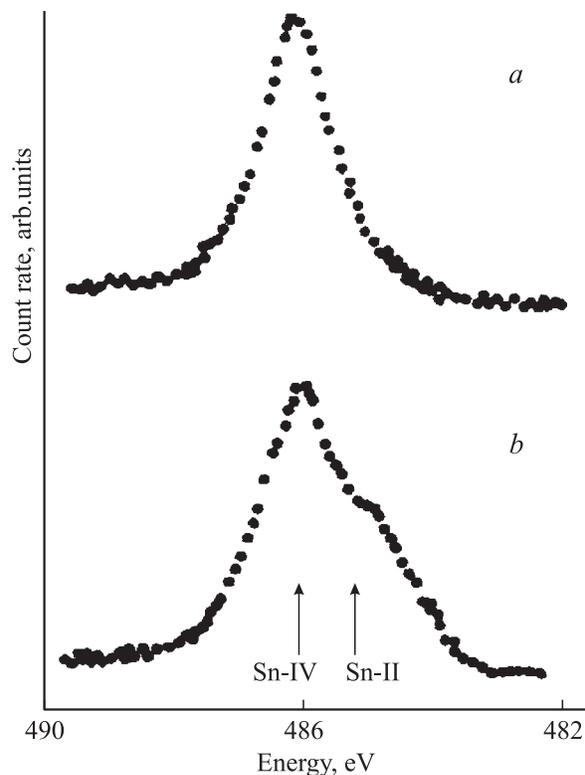
**Рис. 1.** Мёссбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  стекол, полученных методом закалки расплава на воздухе: *a* —  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{SnSe})_{0.1}(\text{GeSe})_{0.5}$ , *b* —  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{SnSe})_{0.2}(\text{GeSe})_{0.4}$ , *c* —  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{SnSe})_{0.3}(\text{GeSe})_{0.3}$ , *d* — стекла  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{SnSe})_{0.3}(\text{GeSe})_{0.3}$ , полученного в режиме „выключенной печи“. Показаны спектры, отвечающие двухвалентному Sn-II и четырехвалентному олову Sn-IV.

и SnSe: при фиксированном содержании  $\text{As}_2\text{Se}_3$  доля двухвалентного олова возрастает с увеличением соотношения SnSe/GeSe в стекле (рис. 1, *a, b, c*), и максимальное количество Sn-II обнаружено в стекле состава  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{GeSe})_{0.3}(\text{SnSe})_{0.3}$  ( $P = \frac{S\text{-II}}{S\text{-II}+S\text{-IV}} = 0.60 \pm 0.03$ . Здесь  $S\text{-II}$  и  $S\text{-IV}$  — площади под спектрами Sn-II и Sn-IV соответственно). Доля Sn-II существенно возрастает при получении стекол в режиме выключенной печи (как видно из рис. 1, *d*, для стекла того же состава она возрастает,  $P = 0.78 \pm 0.03$ ). Отметим, что даже образцы, содержащие максимальное количество Sn-II, обладали всеми признаками стекла (рентгеноаморфность, прозрачность в ИК области, отсутствие микровключений, раковистый излом), и поэтому исключена возможность выделения двухвалентного олова в виде микрокристаллических вклю-

чений. Близость изомерного сдвига спектров Sn-II в стекле и спектра соединений SnSe ( $\delta = 3.55$  мм/с) позволяет сделать вывод, что в структурной сетке стекол  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{GeSe})_z(\text{SnSe})_x$  олово образует химические связи только с атомами селена, проявляя как максимальную, так и минимальную валентность.

Присутствие двухвалентного олова в структуре стекол обнаруживается и в фотоэлектронных спектрах олова (см. рис. 2). Спектр стекла  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.6}(\text{GeSe})_{0.2}(\text{SnSe})_{0.2}$ , содержащего, согласно мёссбауэровским данным только Sn-IV, представляет собой одиночную линию, отвечающую энергии связи  $3d_{5/2}$  электронов  $E(3d_{5/2}) = 486.0 \pm 0.1$  эВ. Близкое значение  $E(3d_{5/2})$  получено и для случая спектра олова в  $\text{SnSe}_2$ , что позволяет подтвердить вывод о четырехвалентности олова в данном стекле. Электронный спектр стекла  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{GeSe})_{0.4}(\text{SnSe})_{0.2}$ , содержащего, согласно мёссбауэровским данным, смесь Sn-IV и Sn-II, представляет собой наложение двух линий, отвечающих  $E(3d_{5/2}) = 486 \pm 0.1$  эВ и  $E(3d_{5/2}) = 485.3 \pm 0.1$  эВ, причем последнее значение энергии связи  $3d_{5/2}$  электронов близко к энергии связи этих электронов в SnSe. Иными словами, имеется хорошее согласие данных мёссбауэровской и электронной спектроскопии о валентном состоянии олова в структуре стекол.

Методом фотоэлектронной спектроскопии было идентифицировано также валентное состояние атомов герма-



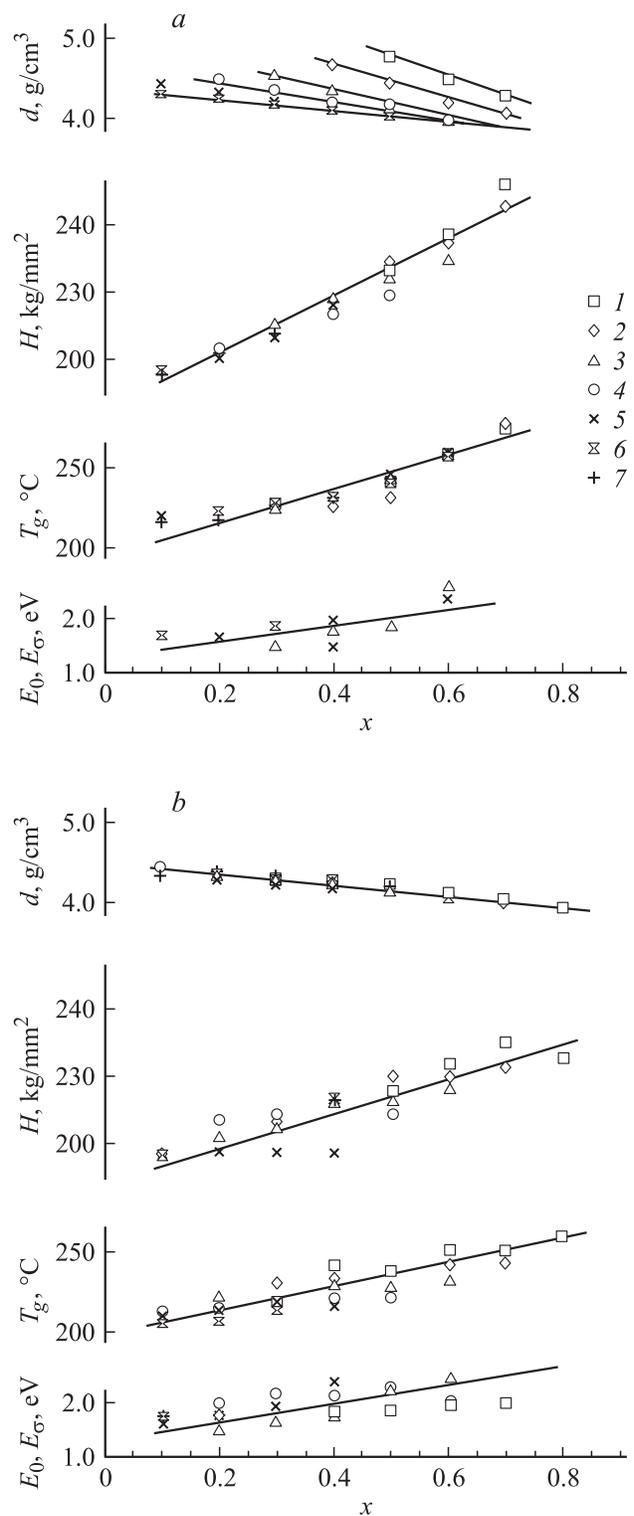
**Рис. 2.** Фотоэлектронные спектры олова ( $3d_{5/2}$  линия) стеклообразных сплавов: *a* —  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{SnSe})_{0.3}(\text{GeSe})_{0.3}$ , *b* —  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{SnSe})_{0.3}(\text{GeSe})_{0.3}$ .

ния в структуре стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$  (измерялась энергия связи  $3d_{3/2,5/2}$  электронов германия). Независимо от состава стекол энергия связи  $3d_{3/2,5/2}$  электронов германия оказалась равной 31.2–31.4 эВ, и это значение близко к энергии связи  $3d_{3/2,5/2}$  электронов германия в  $GeSe_2$ . 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.

Исходя из полученных данных о валентном состоянии атомов олова и германия следовало ожидать, что зависимость от состава электрофизических свойств стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$  будет типичной для халькогенидных стекол, включающих только атомы с насыщенными химическими связями. Действительно, как видно из рис. 3, наблюдаются линейные зависимости плотности, микротвердости и температуры размягчения от состава стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$ . Наличие двухвалентного олова в структурной сетке стекло системы  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$  принципиально не меняет характера зависимостей свойство–состав.

Нельзя было исключить возможность того, что наличие в стеклах  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$  атомов двухвалентного олова приведет к аномальным оптическим свойствам, в частности к появлению примесных полос поглощения. Были измерены спектры поглощения стекол без олова — типа  $(As_2Se_3)_{0.6}(GeSe)_{0.4}$ , содержащие только четырехвалентное олово — типа  $(As_2Se_3)_{0.6}(GeSe)_{0.2}(SnSe)_{0.2}$  и содержащие смесь двух- и четырехвалентного олова — типа  $(As_2Se_3)_{0.4}(GeSe)_{0.3}(SnSe)_{0.3}$ . Оказалось, что спектр поглощения стекла с максимальным количеством двухвалентного олова  $(As_2Se_3)_{0.4}(GeSe)_{0.3}(SnSe)_{0.3}$  практически идентичен спектру стекла  $(As_2Se_3)_{0.6}(GeSe)_{0.4}$  и  $(As_2Se_3)_{0.6}(GeSe)_{0.2}(SnSe)_{0.2}$ , — иными словами, двухвалентное олово не образует центров, оптически активных в областях 0.7–25 мкм. Оптическая ширина запрещенной зоны  $E_0$  стекол линейно смещается в коротковолновую область по мере замещения в структуре стекол  $GeSe$  на  $SnSe$  — для стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$  и  $GeSe_2$  на  $SnSe_2$  — для стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$  при фиксированном содержании  $As_2Se_3$  (рис. 3).

Известно, что введение в кристаллический  $As_2Se_3$  двухвалентного олова приводит к примесной проводимости, и двухвалентное олово играет роль примеси с ненасыщенными химическими связями, образуя глубокий уровень с энергией ионизации  $\sim 0.2$  эВ [2]. Поэтому нельзя было исключить возможность того, что наличие в стекле атомов двухвалентного олова приведет к появлению примесной проводимости. Однако температурные зависимости электропроводности стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$  несут активационный характер  $\sigma = \sigma_0 \exp[-\frac{E_\sigma}{kT}]$  (здесь  $E_\sigma$  — энергия активации



**Рис. 3.** Зависимости плотности  $d$ , микротвердости  $H$ , температуры размягчения  $T_g$ , энергии активации электропроводности  $E_\sigma$ , оптической ширины запрещенной зоны  $E_0$  от состава стекол: *a* —  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ , *b* —  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(GeSe)_x$ . Экспериментальные точки 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 относятся соответственно к составам с  $z = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ . Зависимости  $E_\sigma$  и  $E_0$  практически совпадают, и поэтому для них показана общая линейная аппроксимация.

проводимости). Появление примесной проводимости для стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$ , содержащих как малые, так и большие количества двухвалентного олова, не отмечается, а зависимости  $E_\sigma$  от состава всех стекол носят линейный характер, причем, как видно из рис. 3, наблюдается тождественность в зависимостях  $E_0$  и  $E_\sigma$  от состава.

Таким образом, для стекол, включающих атомы двухвалентного олова, не обнаружено примесной проводимости и примесного оптического поглощения. 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 стеклов  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$ , так и стеклов  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$  могут быть объяснены в рамках модели многокомпонентных ХСП как полупроводниковых твердых растворов (в данном случае это твердые растворы на основе  $As_2Se_3$ ,  $GeSe_2$ ,  $SnSe_2$  и  $SnSe$  [2]). В пользу такой модели свидетельствует, в частности, линейное изменение как края оптического поглощения, так и энергии активации электропроводности стекол при последовательном замещении  $GeSe$  на  $SnSe$  — в структуре стеклов  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$  и  $GeSe_2$  на  $SnSe_2$  — в структуре стеклов  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$  (см. рис. 3).

Таким образом, в стеклах  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$  идентифицированы два валентных состояния атомов олова и показано, что присутствие двухвалентного олова в структурной сетке стекла не приводит к появлению примесной проводимости или к появлению примесного оптического поглощения. Предлагается рассматривать стекла  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$  как полупроводниковые твердые растворы, электрофизические свойства которых зависят как от электрофизических свойств исходных компонентов, так и от состава твердых растворов.

## Список литературы

- [1] К.Д. Цэндин. В кн.: *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках* (СПб., Наука, 1996) с. 34.
- [2] П.П. Серегин, А.А. Андреев. В кн.: *Мёссбауэровская спектроскопия замороженных растворов* (М., Мир, 1998) с. 294.

Редактор Л.В. Беляков

## Electro-physical properties and structure of the chalcogenide glasses containing divalent tin

G.A. Bordovskii, R.A. Castro, P.P. Seregin, E.I. Terukov\*

Alexander Herzen State Pedagogical University of Russia,

191186 St. Petersburg, Russia

\* Ioffe Physicotechnical Institute,

Russian Academy of Sciences,

194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Two valent states of tin atoms have been identified in  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$  glasses by means of Mössbauer's spectroscopy and the photoelectron spectroscopy. It has also been shown that the presence of divalent tin in the glass structure did not result in the impurity conductivity and optical absorption. It is proposed to consider the  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe)_{z-x}(SnSe)_x$  and  $(As_2Se_3)_{1-z}(GeSe_2)_{z-x}(SnSe_2)_x$  glasses as semiconductive solid solutions with electro-physical properties depending both on electro-physical properties of the original components and the composition of solid solutions.