

Свойства и структура стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ и $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$

© Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, Е.И. Торуков*, П.П. Серегин[†], Т.В. Лиходеева

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 26 ноября 2007 г. Принята к печати 7 декабря 2007 г.)

В структуре стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ и $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ олово стабилизируется в двух- и четырехвалентном состояниях. Присутствие в структурной сетке стекла двухвалентного олова не приводит к появлению примесной проводимости. Зависимости плотности, микротвердости и температуры стеклования от состава стекол объясняются в рамках модели, согласно которой структура стекол построена из структурных единиц, отвечающих соединениям As_2Se_3 , $AsSe$, $TlAsSe_2$, Tl_2Se , $SnSe$ и $SnSe_2$.

PACS: 61.43.Fs, 76.80.+y

1. Введение

Известно, что в халькогенидных стеклах атомы, составляющие структурную сетку, используют все свои валентные электроны на образование химических связей, проявляя свои максимальные валентности [1]. Однако обнаружен ряд стеклообразных систем, для которых не выполняется указанное выше правило. Типичным примером такой системы являются стекла $As_2Se_3-GeSe-SnSe$, для которых методом мессбауэровской спектроскопии обнаружена стабилизация олова как в четырехвалентном, так и в двухвалентном состояниях [2]. Аналогичного поведения следует ожидать и для стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$. Данная работа посвящена сравнительному исследованию стекол двух систем — $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ (стекла I) и $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ (стекла II) ($z = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$; $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), различающихся возможным валентным состоянием атомов олова.

2. Методика эксперимента

Образцы получали сплавлением элементарных веществ в вакуумированных до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. кварцевых ампулах при 1250 К в течение 4 ч с вибрационным перемешиванием расплава. Закалка расплава проводилась на воздухе. Критериями стеклообразного состояния служили рентгеноаморфность, однородность при просмотре полированных поверхностей в металлографическом микроскопе и при просмотре образцов в инфракрасном микроскопе.

Плотность стекол d определялась при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в толуоле. Микротвердость H измерялась при нагрузке 50 г. Определение температуры стеклования T_g проводилось на пирометре Курнакова (использовалась навеска

1 г и скорость нагрева составляла 9 град/мин). Изменение температурной зависимости электропроводности осуществлялось методом сравнения со стандартным сопротивлением в интервале температур 300–420 К. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn регистрировались при 80 К с источником $CaSnO_3$, изомерные сдвиги спектров проводятся относительно SnO_2 .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно, что селенид таллия склонен образовывать с селенидами мышьяка тройные соединения типа $TlAsSe_2$ [3]. Поэтому в качестве первого этапа нами было проведено исследование квазибинарных поликристаллических сплавов системы $(Tl_2Se)_{1-y}(SnSe_2)_y$. Сплавы синтезировались либо по технологии получения стекол (т.е. закалкой расплава на воздухе), либо путем длительного (~ 200 ч) отжига сплава при температуре 670 К. Типичные мессбауэровские спектры ^{119}Sn представлены на рис. 1. Видно, что в случае длительного отжига сплавов мессбауэровские спектры сплавов состава Tl_2SnSe_3 (изомерный сдвиг $\delta = 1.53 \pm 0.03$ мм/с, квадрупольное расщепление $\Delta = 0.67 \pm 0.05$ мм/с) и Tl_4SnSe_4 ($\delta = 1.70$ мм/с, ширина линии на полувысоте $G = 1.10 \pm 0.03$ мм/с) отличаются от мессбауэровского спектра соединения $SnSe_2$ ($\delta = 1.55$ мм/с, $G = 1.10$ мм/с). Можно сделать вывод о существовании в системе $(Tl_2Se)_{1-y}(SnSe_2)_y$ двух соединений четырехвалентного олова: Tl_2SnSe_3 и Tl_4SnSe_4 . В пользу такого заключения свидетельствует и тот факт, что мессбауэровский спектр сплава $(Tl_2Se)_{0.4}(SnSe_2)_{0.6}$ представляет собой суперпозицию спектров $SnSe_2$ и Tl_2SnSe_3 , а мессбауэровский спектр сплава $(Tl_2Se)_{0.8}(SnSe_2)_{0.2}$ представляет собой суперпозицию спектров Tl_4SnSe_4 и Tl_2SnSe_3 . Был проведен рентгеноструктурный анализ указанных соединений. Нам не удалось получить эти соединения с хорошо сформированной структурой, что

[†] E-mail: ppseregin@hotmail.ru

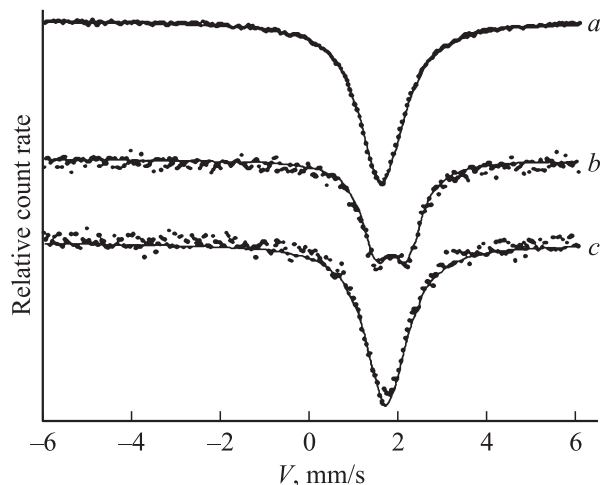


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn соединений SnSe_2 (a), Tl_2SnSe_3 (b) и Tl_4SnSe_4 (c), полученных путем отжига сплавов при температуре 670 К в течение 200 ч.

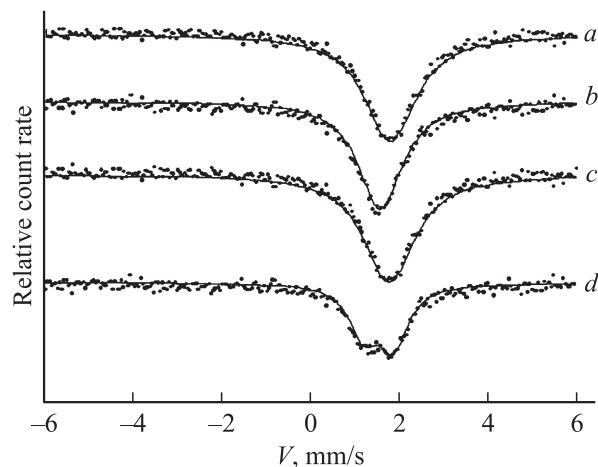


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn сплавов $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.6}(\text{SnSe}_2)_{0.3}(\text{Tl}_2\text{Se})_{0.1}$ (a, b) и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.2}(\text{SnSe}_2)_{0.3}(\text{Tl}_2\text{Se})_{0.5}$ (c, d) в стеклообразном (a, c) и кристаллическом (b, d) состояниях.

необходимо для идентификации параметров элементарных ячеек. Можно лишь отметить, что структура этих соединений принадлежит к низшим сингониям (скорее всего, Tl_2SnSe_3 имеет ромбическую структуру, а Tl_4SnSe_4 — моноклинную). Существенно, что для сплавов $(\text{Tl}_2\text{Se})_{1-y}(\text{SnSe}_2)_y$, полученных в режиме закалки расплава, мессбауэровские спектры отвечают присутствию только соединения SnSe_2 . Очевидно, это свидетельствует о неустойчивости соединений Tl_2SnSe_3 и Tl_4SnSe_4 в расплаве.

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn стекол I представляют собой одиночные уширенные линии ($G = 1.40$ мм/с), изомерный сдвиг которых ($\delta = 1.75$ мм/с) не зависит от состава стекол и типичен для соединений четырехвалентного олова Sn-IV (рис. 2, спектры a, b). Близость изомерного сдвига спектров стекол и соединения SnSe_2

свидетельствует, что в структурной сетке стекло I олово образует химические связи только с атомами селена, проявляя максимальную валентность. В зависимости от состава стекловидная кристаллизация приводит к выделению или SnSe_2 (рис. 2, спектр b), или Tl_2SnSe_3 (рис. 2, спектр d), или Tl_4SnSe_4 , или их смеси.

Исходя из полученных данных о валентном состоянии атомов олова следовало ожидать, что зависимости от состава таких свойств стекол, как плотность d , микротвердость H и температура стеклования T_g , будут типичными для халькогенидных стекол, включающих только атомы с насыщенными химическими связями [2]. Действительно, как видно из рис. 3, для стекловидных $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe}_2)_z-x(\text{Tl}_2\text{Se})_x$ наблюдаются линейные зависимости d , H и T_g от z (при фиксированной величине x) — замена As_2Se_3 на SnSe_2 сопровождается возрастанием плотности и уменьшением микротвердости и температуры стеклования стекол. Аналогичные линейные зависимости d , H и T_g от состава наблюдаются и при фиксированных содержаниях As_2Se_3 или SnSe_2 . Это позволяет сделать вывод, что стекла $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe}_2)_z-x(\text{Tl}_2\text{Se})_x$ построены из структурных единиц, отвечающих соединениям As_2Se_3 , SnSe_2 , Tl_2Se и TlAsSe_2 (согласно [3], в структуре стекол образуется соединение TlAsSe_2).

Мессбауэровские спектры стекол II в общем случае представляют собой суперпозицию одиночной уширенной линии ($\delta = 1.75$ мм/с, $G = 1.40$ мм/с), отвечающей четырехвалентному олову Sn-IV, и квадрупольного дублета ($\delta = 3.55$ мм/с, квадрупольное расщепление $\Delta = 0.68 \pm 0.03$ мм/с, $G = 0.85$ мм/с), изомерный сдвиг которого типичен для соединений двухвалентного олова

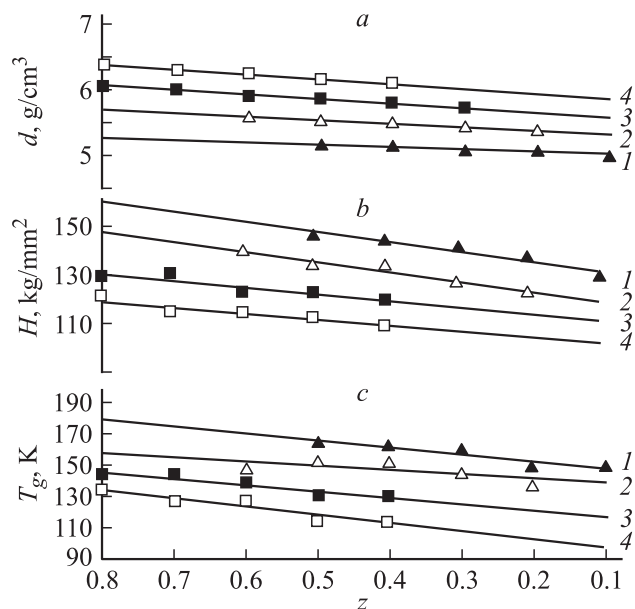


Рис. 3. Зависимости от состава плотности d (a), микротвердости H (b) и температуры стеклования T_g (c) стекловидных $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe}_2)_z-x(\text{Tl}_2\text{Se})_x$: точки — эксперимент, линии — аппроксимация. $x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4).

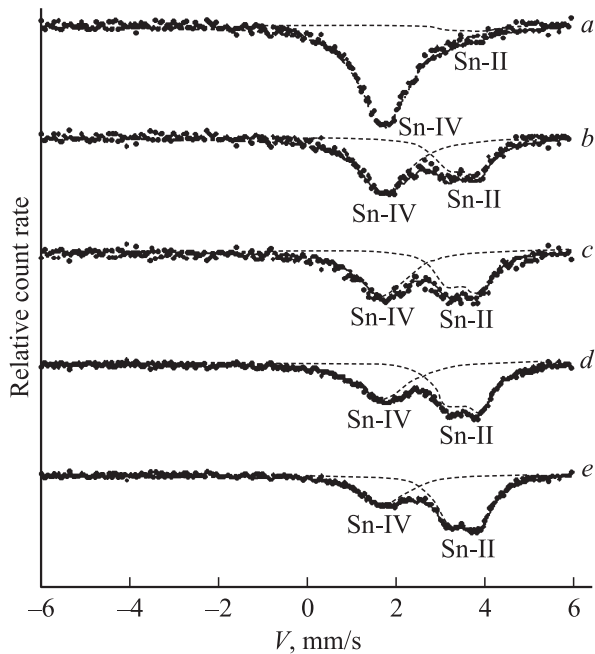


Рис. 4. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn стеклообразных сплавов $(As_2Se_3)_{0.5}(SnSe)_{0.4}(Tl_2Se)_{0.1}$ (*a*) и $(As_2Se_3)_{0.4}(SnSe)_{0.4}(Tl_2Se)_{0.2}$ (*b–e*), полученные путем закалки расплава от 1250 K на воздухе (*a, b*), закалки расплава от 1250 K погружением в ледяную воду (*c*), выливания расплава от 1250 K (*d*) или от 1350 K (*e*) на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом. Показаны положения спектров двухвалентного (Sn-II) и четырехвалентного (Sn-IV) олова.

Sn-II (рис. 4). 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 исходной шихте компонент As_2Se_3 , SnSe и Tl_2Se : при фиксированном содержании в шихте SnSe доля двухвалентного олова в структуре стекла возрастает с увеличением соотношения Tl_2Se/As_2Se_3 (рис. 4, спектры *a, b*). Отметим, что образцы, содержащие только двухвалентное олово, обладали всеми признаками стекла (рентгеноаморфность, прозрачность в инфракрасной области, отсутствие микровключений, раковистый излом), и поэтому исключена возможность выделения двухвалентного олова в виде микрокристаллических включений. Близость изомерного сдвига спектров двухвалентного олова Sn-II в стекле и спектра соединения SnSe ($\delta = 3.55$ мм/с) позволяет сделать вывод, что в структурной сетке стекол II олово образует химические связи только с атомами селена, проявляя как максимальную, так и минимальную валентность. Соотношение концентраций двухвалентного и четырехвалентного олова в стекле зависит от режима закалки: доля двухвалентного олова в стекле возрастает при возрастании скорости закалки (рис. 4, спектры *b, c, d*) и увеличении температуры расплава (рис. 4, спектры *d, e*). Изменение валентного состояния олова в структуре стекла может происходить лишь согласно реакции

$As_2Se_3 + SnSe \rightarrow 2AsSe + SnSe_2$ (соединение $TlAsSe_2$ в структуре стекла оказывается более устойчивым по сравнению с соединением $SnSe_2$), и следует заключить, что стекла $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z-x(Tl_2Se)_x$ построены из структурных единиц, отвечающих соединениям As_2Se_3 , $AsSe$, $TlAsSe_2$, Tl_2Se , SnSe и $SnSe_2$.

Наличие двухвалентного олова в структурной сетке стекло системы $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z-x(Tl_2Se)_x$, как видно из рис. 5, *a*, принципиально не меняет характера зависимостей плотности от состава — они остаются линейными и замена As_2Se_3 на SnSe сопровождается возрастанием плотности. Однако стабилизация двухвалентного олова в стеклах $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z-x(Tl_2Se)_x$ кардинально меняет характер зависимостей микротвердости и температуры стеклования от состава (рис. 5, *b, c*): вместо линейных зависимостей, наблюдавшихся для стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z-x(Tl_2Se)_x$, имеют место более сложные зависимости. Наилучшее согласие получено при аппроксимации экспериментальных данных полиномом второй степени. Так, например, для стеклов с $x = 0.4$ аппроксимация микротвердости линейной зависимостью дает для величины достоверности аппроксимации $R^2 = 0.33$, тогда как аппроксимация квадратичной зависимостью дает $R^2 = 0.96$ (аналогичные аппроксимации температуры стеклования для этих стекол дают соответственно $R^2 = 0.57$ и 0.93).

Очевидно, что отсутствие линейных зависимостей H и T_g от состава для стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z-x(Tl_2Se)_x$ отражает тот факт, что изменение валентного состояния олова сопровождается изменением соотношения в стекле всех структурных единиц. Отме-

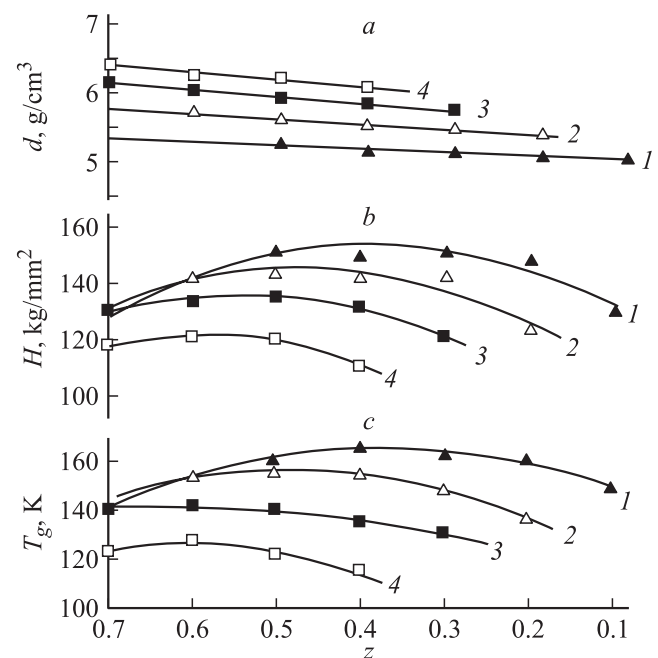


Рис. 5. Зависимости от состава плотности d (*a*), микротвердости H (*b*) и температуры стеклования T_g (*c*) стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z-x(Tl_2Se)_x$: точки — эксперимент, линии — аппроксимация. $x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4).

тим, что линейные зависимости плотности от состава для стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ свидетельствуют о малой чувствительности d к структуре стекла (аналогичное явление наблюдалось и для стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$) [2].

Известно, что стабилизация в кристаллическом соединении As_2Se_3 двухвалентного олова приводит к примесной проводимости — двухвалентное олово играет роль примеси с ненасыщенными химическими связями, образуя глубокий уровень с энергией ионизации ~ 0.2 эВ [2]. В связи с этим нельзя исключить возможность того, что наличие в стекле атомов двухвалентного олова также приведет к появлению примесной проводимости. Однако температурные зависимости электропроводности стекол I и II несут активационный характер $\sigma = \sigma_0 \exp[E_\sigma/kT]$ (здесь E_σ — энергия активации проводимости, T — температура, k — постоянная Больцмана); появления примесной проводимости для стекол II, содержащих как малые, так и большие количества двухвалентного олова, не отмечается.

4. Заключение

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn в стеклах $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ и $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ идентифицировано два валентных состояния олова. Показано, что стабилизация в структурной сетке стекла двухвалентного олова не приводит к появлению примесной проводимости. В бинарной системе $(Tl_2Se)_{1-x}(SnSe_2)_x$ идентифицированы два тройных соединения ($TlSnSe_2$ и Tl_4SnSe_4), однако в стеклообразных сплавах эти соединения не обнаружены. Зависимости плотности, микротвердости и температуры стеклования от состава стекол объясняются в рамках модели, согласно которой изменение валентного состояния олова в структуре стекол может происходить лишь согласно реакции $As_2Se_3 + SnSe \rightarrow 2AsSe + SnSe_2$ (соединение $TlAsSe_2$ в структуре стекла оказывается более устойчивым, чем соединение $SnSe_2$) и, следовательно, стекла $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ построены из структурных единиц, отвечающих соединениям As_2Se_3 , $AsSe$, $TlAsSe_2$, Tl_2Se , $SnSe$ и $SnSe_2$.

Список литературы

- [1] А.Р. Кастро. *Примесные U^- -центры как инструмент исследования халькогенидных стеклообразных полупроводников* (Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2006).
- [2] Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро, П.П. Серегин, А.А. Добродуб. *Физика и химия стекла*, **32** (3), 438 (2006).
- [3] З.У. Борисова. *Халькогенидные стеклообразные полупроводники* (Изд-во ЛГУ, 1983).

Редактор Л.В. Шаронова

Properties and structure of glasses

$(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ and $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$

G.A. Bordovsky, A.V. Marchenko, E.I. Terukov*, P.P. Seregin, T.V. Likhodeeva

Hertzen Russian State Pedagogical University,
191186 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In the structure of $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ and $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$, glasses tin is stabilized in bivalent and tetravalent states. Presence at the structural net of glass of bivalent tin does not lead to occurrence of impurity conductivity. Dependences of density, microhardness and glass-transition temperatures on a glass composition are explained using the model according to which glasses are constructed of the structural units As_2Se_3 , $AsSe$, $TlAsSe_2$, $SnSe$ and $SnSe_2$.