
ГАЛОГЕНХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ И ОКСИГАЛОГЕНИДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТЕКЛА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2021 г. Н. И. Крылов¹, *, Л. Н. Блинов¹, В. В. Полякова¹

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

*e-mail: nikkrylov49@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2021 г.

После доработки 14.06.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

На основе разработанных в Политехническом университете Петра Великого методов синтеза халькогенидных полупроводниковых стекол (ХПС), содержащих активные и летучие компоненты, получены и исследованы составы, содержащие фтор, хлор, бром и йод. Указанные методы распространены и на оксигалогенидные стекла. Изучены их оптические свойства, спектры ЭПР, определены плотность, микротвердость, диэлектрическая проницаемость, температуры стеклования и кристаллизации синтезированных составов стекол.

Ключевые слова: халькогенидные полупроводниковые стекла, оксигалогенидные стекла, активные и летучие компоненты, оригинальные методы синтеза, оптические свойства, ЭПР-спектроскопия, физико-химические свойства

DOI: 10.31857/S0132665121060184

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что большинство элементов Периодической системы Д.И.Менделеева можно использовать для синтеза халькогенидных полупроводниковых стекол (ХПС) [1–3]. Эта возможность позволяет получать халькогенидные стекла с широким набором практически полезных физических и химических свойств. Разнообразие свойств достигается не только путем изменения соотношения компонентов в макроколичествах [1, 3], но и при использовании веществ различной чистоты, а также введением d- или f-элементов в макро- или микроколичествах [3, 5, 6]. В этом и проявляется химический закон непостоянства состава и свойств для координационных стеклообразных сеток.

Результаты многочисленных исследований показывают, что особо интересные для практики стекла можно получить при введении в их состав активных и летучих компонентов [3–6]. Здесь, конечно, прежде всего имеются в виду наиболее перспективные халькогенидные стекла, о которых дальше в основном и будет идти речь, содержащие фтор и бром [3, 6]. Однако, использованные ранее методики для синтеза указанных галоген-халькогенидных стекол (ГХС) обладают рядом недостатков. Во-первых, синтез стекол чрезвычайно трудоемок и длителен (140–150 ч). Во-вторых, в виду высокой реакционной способности брома синтез в большинстве случаев сопровождается взрывом. В-третьих, эти методики не обеспечивали получение стекол заданного состава и свойств, т.к. при вакуумировании кварцевых ампул, содержащих шихту, или продувании их аргоном, часть брома испарялась. Трудности синтеза фторхалькогенидных стекол обусловлены в первую очередь повышенной склонностью фтора образовывать летучие химические соединения с галогенами. Кроме того, использование газообразно-

Таблица 1. Некоторые свойства фторселенидных стекол

| Система | Содержание F_2 по синтезу, ат. % | Содержание F_2 по анализу, ат. % | Плотность, г/см ³ | Микротвердость, кг/мм ² | T_g , °C | Диэлектр. проницаемость, ϵ |
|---------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------|-------------------------------------|
| Pb–Se–F | 20 | 2.0 | 4.41 | — | — | — |
| | 10 | 0.5 | 4.35 | 40 | 84 | 7.77 |
| Sn–Se–F | 10 | 0.5 | 4.34 | 52 | 60 | 11.28 |
| Zn–Se–F | 10 | 0.1 | 4.29 | — | — | — |

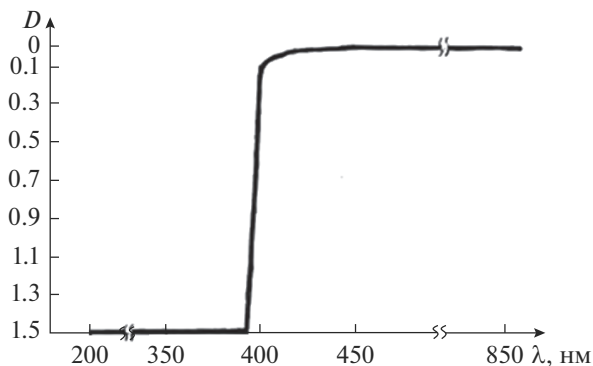
Таблица 2. Свойства бромсульфидных стекол системы Ge–S–Br

| Температура размягчения, T_g , °C | Показатель преломления, n ($\lambda = 633$ нм) | Магнитная восприимчивость, $-x \times 10^6$ см ³ /г | Диэлектр. проницаемость, ϵ | Ширина запрещенной зоны, ΔE , эВ | Конц. парамагн. центров, N , см ⁻³ | Плотность, ρ , г/см ³ |
|-------------------------------------|---|--|-------------------------------------|--|---|---------------------------------------|
| -20...+250 | 1.82–2.10 | 0.3–0.4 | 4.0–5.0 | 3.1–3.2 | $<10^{10}$ | 2.56–3.00 |

го фтора не позволяет получать ГХС заданного состава при непосредственном взаимодействии простых веществ. Нами разработаны оригинальные методики введения химически активных и летучих компонентов при синтезе ГХС, позволяющие синтезировать бром, фтор- и другие галогенсодержащие халькогенидные, а также оксигалогенидные стекла в более короткий срок и строго заданного состава. Общая длительность синтеза таких стекол не превышала 30 ч, а их масса могла составлять десятки граммов и более [6].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ОБСУЖДЕНИЯ

В результате были получены ГХС в следующих системах: Ge–S–Br, Ge–Se–Br, Zn–Se–F, Sn–Se–F, $(Sb_2A_3)_{1-x}(CuI)_x$, где $A = S, Se, As(Se)–S–I$ а также ряд составов оксигалогенидных систем типа $PbO–PbHal_2$ ($Hal = Cl, Br, I$) [3, 4, 6]. Все полученные стекла были однородные по составу и при комнатной температуре находились в твердом или жидком состояниях. Их цвет менялся от близкого к цвету стеклообразного селена до более светлых тонов, вплоть до бесцветного, прозрачного. Полученные стекла не содержали кристаллической фазы согласно РФА, и имели высокий процент пропускания видимого (рис. 1) и ИК-излучения (рис. 2), совпадающего с рассчитанным значением из показателя преломления и коэффициента отражения стекол.

**Рис. 1.** Оптическая плотность стекла системы GeSBr₂ в УФ и видимой областях спектра.

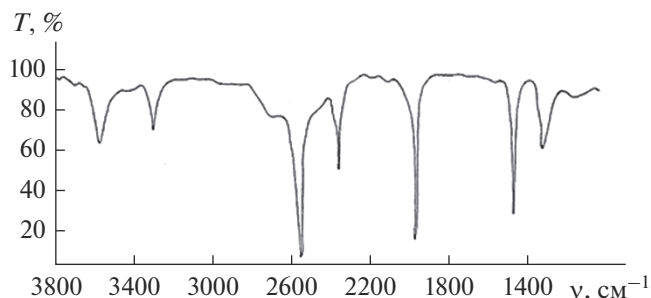


Рис. 2. Спектр пропускания стекла системы GeSBr₂ в ИК области спектра.

Полученные стекла не содержали также микровключений при просмотре их под ИК-микроскопом и металлмикроскопом. Далее для примера приведены некоторые наиболее характерные результаты исследования физико-химических свойств ХГС, полученные по модернизированным методам [3, 4, 7–9] (табл. 1, 2). Как видно из табл. 1, большая часть F₂, вводимого в селенидные стекла улетучивается, как и в случае оксидных стекол, вероятно, в виде SeF₆.

Оставшаяся часть фтора в селенидных стеклах составляла не более 20% от исходного. Тем не менее, даже небольшие количества фторидов р- или d-элементов значительно изменяют некоторые физические характеристики стеклообразного селена. Согласно нашим модельным представлениям, основанным на работах Р.Л. Мюллера [10], а также других авторов [11], значительные количества фтора могут входить только в многокомпонентные ХГС.

Стекла систем Ge–S–Br и Ge–Se–Br при комнатной температуре могут быть как жидкими, так и твердыми, что расширяет их диапазон практического использования по сравнению с другими ХГС.

Плотность у бромхалькогенидных стекол изменяется симбатно с изменением показателя преломления, который является более высоким по сравнению с показателем преломления оксидных стекол, прозрачных в видимой области спектра.

Приведенные в табл. 3 и на рис. 3 некоторые физико-химические свойства стекол системы (Sb₂A₃)_{1-x}(CuI)_x, (A = S, Se) также показывают заметное влияние добавок в состав стекол соединений, содержащих йод.

На рис. 4 приведены спектры комбинационного рассеивания (КР) стеклообразных составов оксигалогенидной системы xPbO–(100 – x)PbI₂. И здесь наблюдается заметное влияние галогенидной составляющей.

Таблица 3. Плотность (ρ), температура стеклования (T_g), температура кристаллизации (T_{кр}) стекла (Sb₂A₃)_{1-x}, (CuI)_x, где A = S, Se

| Значения x | ρ × 10 ⁻³ , г/см ³ | T _g , К | T _{кр} , К | Значения x | ρ × 10 ⁻³ , г/см ³ | T _g , К | T _{кр} , К |
|---|--|--------------------|---------------------|--|--|--------------------|---------------------|
| Система (Sb ₂ S ₃) _{1-x} (CuI) _x | | | | Система (Sb ₂ Se ₃) _{1-x} (CuI) _x | | | |
| 0.30 | 4.50 | – | – | 0.45 | 5.53 | – | – |
| 0.40 | 4.61 | – | – | 0.50 | 5.52 | – | – |
| 0.50 | 4.70 | 450 | 575 | 0.60 | 5.51 | 450 | 505 |
| 0.60 | 4.82 | 445 | 535 | 0.67 | 5.50 | 445 | 525 |
| 0.67 | 4.90 | 445 | 545 | 0.70 | 5.50 | – | – |

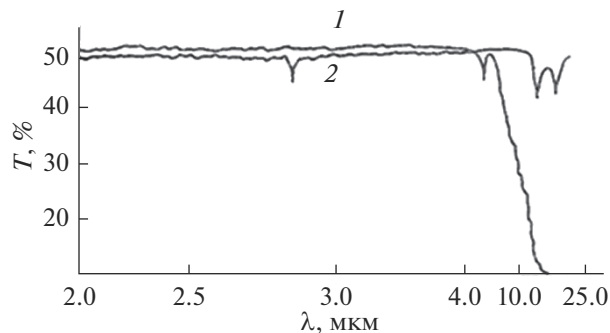


Рис. 3. Спектры оптического пропускания стекол $0.5\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 0.5\text{CuI}$ (1) и $0.4\text{Sb}_2\text{Se}_3 \cdot 0.6\text{CuI}$ (2) для образцов толщиной 1.7 и 2.0 мм соответственно.

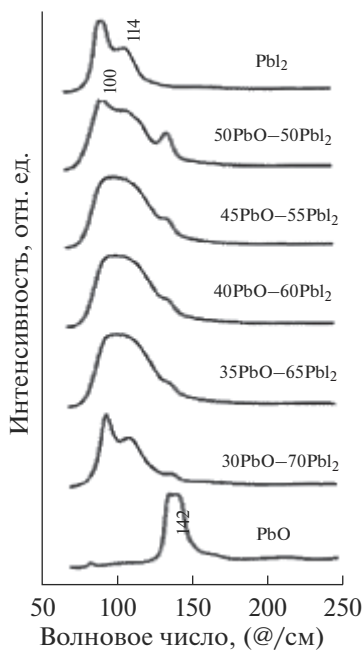


Рис. 4. Спектры КР составов $x\text{PbO}-(100-x)\text{PbI}_2$.

Как показывает анализ результатов, а также с научной и практической точек зрения наиболее интересными физико-химическими свойствами обладают ХГС, содержащие бром [4].

Уникальным свойством бромсодержащих стекол на основе халькогенидов германия является их прозрачность в видимой области спектра (рис. 1), в отличие от всех других ХГС [1, 3]. В то же время они, как и другие ХГС прозрачны в ИК-спектре (рис. 2). Стекла системы Ge-S-Br пропускают свет, начиная с 400 нм. При этом граница пропускания достаточно крутая. Высокие значения ширины запрещенных зон указывают на низкую проводимость этих стекол [8]. В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения $1370, 1530, 2040, 2345, 3290$ и 3580 см^{-1} . Две последние полосы обусловлены наличием в стеклах молекул воды и продуктов диссоциации. При более тщательной осуш-

ке Вг, эти полосы в стеклах отсутствуют. Другие полосы, по-видимому, связаны с колебаниями связей S—H (2550 см^{-1}), а также с оксидами германия и халькогенов. Диэлектрическая проницаемость стекол Ge—S—Br примерно в два раза ниже, чем у стекла системы Ge—S. Бромхалькогенидные стекла диамагнитны. Исследование спектров ЭПР в интервале температур 2.5–300 К на спектрометре фирмы “Брукер” ER 220 DLR показало, что они не имеют собственных парамагнитных центров, в отличие от стекол бинарной системы Ge—S, в которой, согласно литературным и нашим данным [6], наблюдается два вида спектров или более с различными значениями факторов. Отсутствие спектров ЭПР в бромсульфидных стеклах позволяет заключить, что концентрация собственных парамагнитных центров и парамагнитных примесей не превышает 10^{10} см^{-3} [6]. Следовательно, свободные связи в стеклах бинарной системы Ge—S насыщаются атомами брома, а сам бром входит в сетку стекла. Анализ изученных свойств стекол в совокупности с литературными данными позволяет прийти к заключению, что бром в ГХС не является мостиковым атомом. Его внедрение в сетку бинарных стекол приводит к образованию цепей с последующей их деструкцией до молекулярных структур при увеличении содержания брома, в которых он занимает концевые положения [3]. Исследования по данному вопросу в настоящее время продолжаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью разработанных в Политехническом университете Петра Великого различных методов и устройств для получения обширного класса халькогенидных стеклообразных материалов, в том числе галогеносодержащих, а также оксигалогенидных, синтезированы стекла в системах Ge—S—Br, Ge—Se—Br, Zn—Se—F, Sn—Se—F, $(\text{Sb}_2\text{A}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$, As(Se)S—I, PbO—PbHal₂ (Hal = Cl, Br, I) и др. [3, 4, 7–9].

На базе известных и разработанных методов изучены физико-химические параметры и свойства полученных стеклообразных халькогенидных материалов, в частности магнитные, спектры ЭПР, РФА, оптические свойства, показатели преломления, плотность, диэлектрическая проницаемость и другие.

Анализ полученных результатов показывает, что с научной и практической точек зрения наиболее интересными и зачастую уникальными свойствами обладают ГХС, содержащие бром, и некоторые другие [2, 4, 5, 11–13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова З.У. Химия стеклообразных проводников. Л., 1972. 248 с.
2. Минаев В.С. Стеклообразование в халькогенидных полупроводниковых системах. Обзоры по электронной технике. Сер.6. Вып. № 7(1980). М.: ЦНИИ “Электроника”, 1983. 38 с.
3. Блинов Л.Н. Химия и физика халькогенидных, галогенхалькогенидных и фуллеренхалькогенидных стеклообразных материалов. СПб., 2003. 210 с.
4. Блинов Л.Н., Семенча А.В. Халькогенидные стеклообразные материалы в Политехническом. СПб.: Политех-пресс, 2019. 280 с.
5. Hilton A.R. Infrared transmitting materials // J. Electronic Materials. 1973. V. 2. № 2. P. 211–225.
6. Блинов Л.Н. Моделирование, синтез и исследование новых стеклообразных халькогенидных материалов (обзор) // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 1. № 2. С. 190–195.
7. Блинов Л.Н. Magnetic property of chalcogenide glasses (Review) // J. Appl. Chem. 1999. V. 72. № 7. P. 1057–1064.
8. Ананичев В.А. Объемная дилатометрия халькогенидных стеклообразных материалов. СПб., 2007. 116 с.
9. Гутенев М.С. Диэлектрические свойства и структура вещества. СПб., 2000. 205 с.
10. Мюллер Р.Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние // Химия твердого тела. Л., 1965. С. 9–63.
11. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.
12. Иванов В.Г., Камнев А.А., Гусakov В.М., Пайшуле Д.В. Квантовооптические устройства. Физические основы функционирования и принципы построения приемников излучения. СПб., 2017. 286 с.
13. Блинов Л.Н., Полякова В.В., Соколов И.А. Неорганические наноматериалы в медицине и онкологии: применение, магнитные характеристики, прогнозирование новых составов. СПб.: Изд-во ВВМ, 2021. 104 с.