

В.М. Рубіш¹, В.М. Мар'ян¹, В.О. Стефанович², Т.І. Ясінко¹, М.Ю. Риган¹,
О.Г. Гуранич¹, В.В. Товт², П.П. Штець¹

Механізм формування і природа кристалічних включень в матриці стекол системи Sb_2S_3 -AsSI

¹Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв
інформації ІПРІ НАН України 4, вул. Замкові сходи, м. Ужгород 8800, center.uzh@gmail.com
²Ужгородський національний університет, Україна 46, вул. Підгірна, м. Ужгород 88000

Методами КР-спектроскопії та дифракції рентгенівських променів досліджені структура стекол $(Sb_2S_3)_{100-x}(AsSI)_x$ та її зміни при ізотермічному відпалі. Встановлена наногеторогенна будова стекол. Структура фази, яка виникає в матриці стекол під час кристалізації, відповідає структурі кристалічного SbSI. Розміри кристалічних включень сульфойодиду сурми в скляній матриці залежать від режимів відпалу.

Ключові слова: халькогенідні стекла, сегнетоелектрики, КР-спектри, структура, кристалізація.

Стаття постуила до редакції 06.10.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

З точки зору практичного застосування в якості сегнетокераміки різного призначення, нелінійних діелектриків, піро-, п'єзо-, фотосенсорів, сенсорів гідростатичного тиску, елементів пам'яті [1-5] значний інтерес представляють халькогенідні склоподібні та аморфні матеріали на основі сполук типу SbSI, які в кристалічному стані володіють яскраво вираженими сегнетоелектричними властивостями [6].

При дослідженні стекол і аморфних плівок в системах Sb_2S_3 -SbI₃, As_2S_3 -SbSI, As_2Se_3 -SbSI, GeS_2 -SbSI було виявлено [7-19], що в умовах неперервного нагрівання, ізотермічного відпалу або лазерного опромінення проходить їх кристалізація, яка супроводжується значною зміною діелектричних та оптичних параметрів. Дослідження продуктів кристалізації цих матеріалів методами дифракції рентгенівських променів, раманівської та енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії показали, що незалежно від природи компонентів, які входять у склад стекол і плівок вказаних систем, структура фази, яка виникає в їх матриці під час кристалізації, відповідає структурі кристалічного сульфойодиду сурми. При цьому угруповань $SbS_{2/2}I$, які є основними елементами структури монокристалів SbSI [1, 20] і які могли б виступати в ролі кристалічних зародків, в матриці вивчених в [10-13, 15, 16, 20, 21] стекол не було виявлено. Це означає, що формування ланцюжкових

угруповань $SbS_{2/2}I$ відбувається під час структурної перебудови, яка проходить в результаті термічної обробки або лазерного опромінення стекол і плівок. У зв'язку з цим представляло інтерес вивчення стекол, в хімічній формулі яких відсутній сульфойодид сурми.

В даній роботі наведені результати досліджень структури стекол $(Sb_2S_3)_{100-x}(AsSI)_x$ та кристалічних включень, які формуються в їх матриці в результаті термічної обробки.

I. Експериментальна частина

Стекла $(Sb_2S_3)_{100-x}(AsSI)_x$ готувались методом вакуумного плавлення (~ 0,01 Па) відповідних сумішей Sb_2S_3 і AsSI. Маса наважок у залежності від складу сплавів знаходились в межах 5-10 г.

Сульфід сурми отримано у вигляді полікристалічного зливку охолодженням гомогенізованого протягом 72 год. розплаву від 920 К у режимі виключеної печі. Сульфойодид миш'яку отримано у вигляді скла охолодженням гомогенізованого протягом 48 год. розплаву від 720 К на повітрі.

Температури гомогенізації розплавів системи Sb_2S_3 -AsSI складали 800 - 920 К, а час гомогенізації 24 - 48 год. Періодично розплави перемішувались. Охолодження розплавів, близьких по складу до AsSI ($75 \leq x \leq 100$), проводилось на повітрі, а розплавів з $x < 75$ холодній воді. Критерієм склоподібного стану були: характерний раковистий злом, відсутність

виражених ліній на дифрактограмах та мікрокристалічних включень при спостереженні в поляризаційному мікроскопі.

Дослідження КР-спектрів свіжоприготованих і закристилізованих стекел та полікристалів проводилась з використанням спектрофотометра ДФС-24 на довжині хвилі 0,63 мкм в 180-градусній геометрії. Роздільна здатність складала 4 см^{-1} . Усі експерименти виконувались при $T_{\text{кімн.}}$.

Дослідження дифрактограм склоподібних, закристилізованих і кристалічних матеріалів проводились на рентгенівському апараті ДРОН-3 з використанням CuK_α - випромінювання ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

II. Результати і їх обговорення

КР-спектри стекел Sb_2S_3 і AsSI наведені на рис. 1. В спектрі склоподібного Sb_2S_3 (рис. 1, вставка) спостерігаються інтенсивна широка смуга з максимумом при 290 см^{-1} , смуга при 200 см^{-1} і плече в області 155 см^{-1} . При дослідженні КР-спектру цього скла з використанням методики реєстрації спектрів в 90° -геометрії ($\lambda=1,064 \text{ мкм}$) [21] були виявлені смуги з максимумами при 293 і 480 см^{-1} , а смуги при 155 і 200 см^{-1} не спостерігались. Це пов'язано з тим, що вони попадають в область інтенсивного (для даного варіанту методу) релєївського розсіяння і не проявляються у спектрі КР. Смуга при 293 см^{-1} обумовлена змінами поляризації при валентних коливаннях пар атомів Sb-S у тригональних пірамідах SbS_3 , а слабка смуга при 480 см^{-1} – при коливаннях молекул S_8 .

Виявлена для скла Sb_2S_3 смуга при 200 см^{-1} , ймовірно, обумовлена тим, що деформаційні моди молекул S_8 знаходяться саме поблизу 200 см^{-1} [22]. Аналогічна смуга спостерігається і в КР-спектрах стекел системи As-S [23]. Особливість при 155 см^{-1} в КР-спектрі склоподібного сульфиду сурми пов'язана з наявністю в його матриці скла структурних фрагментів $\text{SbSb}_{3/3}$ з гомополярними зв'язками сурма-сурма [22, 24]. Оскільки для скла Sb_2S_3 домінуючою в КР-спектрі є смуга в області 290 см^{-1} , а всі інші

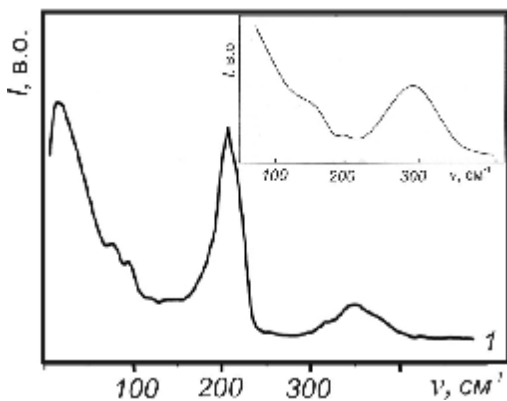


Рис. 1. КР-спектри стекел AsSI (I) та Sb_2S_3 (вставка).

смуги виражені слабо, можна зробити висновок, що його матриця побудована в основному пірамідальними структурними одиницями SbS_3 , зв'язаними між собою через двічі координовані атоми сірки. Цей висновок знаходиться в узгодженні з результатами рентгенографічних досліджень даного матеріалу [24,25].

КР-спектр скла AsSI містить дві інтенсивні смуги при 206 і 343 см^{-1} , обумовлені коливаннями пар атомів в структурних угрупованнях AsI_3 і AsS_3 , і ряд особливостей, пов'язаних з присутністю в його матриці структурних фрагментів з гомополярними зв'язками S-S і As-As (рис. 1). Згідно [26-28] склоподібний AsSI має мікрогетерогенну будову. Його матриця побудована в основному структурними одиницями AsS_3 , зв'язаними між собою через двічі координовані атоми сірки, і в ній статистично рівномірно розподіляються дискретні молекули AsI_3 або їх асоціати. Утворення молекулярних асоціатів $(\text{AsI}_3)_m$ у полімерному каркасі, зважаючи на особливості структури кристалічного AsI_3 [29], дуже ймовірне [28].

Як і у випадку стекел системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{-SbSI}$ [30], КР-спектри змішаних стекел $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-AsSI}$ (рис. 2) суттєво відрізняються від КР-спектрів окремих компонентів. Різниця полягає в тому, що введення лише 5 мол. % Sb_2S_3 в AsSI вже проявляється у спектрі КР у вигляді смуги при $\sim 177 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, крива 1), обумовленої структурними одиницями SbI_3 [22, 30]. З ростом вмісту Sb_2S_3 у складі стекел вона зміщується у низькочастотну область, а її інтенсивність значно зростає. Для скла $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{60}(\text{AsSI})_{40}$ максимум цієї смуги знаходиться при 160 см^{-1} (рис. 2, крива 5) (для полікристалічного SbI_3 подібна гостра смуга в КР-спектрі знаходиться при 157 см^{-1} [22]). У той же час інтенсивність смуги при 207 см^{-1} зменшується (рис. 2, криві 1-5). Високочастотна смуга зміщується в область нижчих частот внаслідок заміщення атомів As на атоми Sb в пірамідах AsS_3 і утворення структурних одиниць $\text{SbS}_{3/2}$. Для скла $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{60}(\text{AsSI})_{40}$ її максимум знаходиться при 312 см^{-1} (рис.2, крива 5). В КР-спектрах стекел $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSI})_x$ з $5 \leq x \leq 75$ проявляються слабкі особливості (рис. 2, криві 1-3), обумовлені гомополярними зв'язками S-S та As-As ($140\text{-}150 \text{ см}^{-1}$, $360\text{-}370 \text{ см}^{-1}$).

Відмітимо, що КР-спектри стекел $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{40}(\text{AsSI})_{60}$ (рис. 2, крива 4) та $(\text{As}_2\text{S}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$ [30] практично ідентичні. В КР-спектрах стекел $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSI})_x$, як і в спектрах стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$, не виявлено особливостей, які можна було б зв'язати з присутністю в їх матриці ланцюжкових структурних одиниць $\text{AsS}_{2/2}\text{I}$ або $\text{SbS}_{2/2}\text{I}$, які, на думку авторів [31-33], є основою структури стекел AsSI і SbSI . Відповідно, структура стекел розрізу $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-AsSI}$ така ж, як і стекел розрізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-SbSI}$ [30]. Це означає, що у побудові структурної сітки багатокомпонентних стекел $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSI})_x$ беруть участь тільки бінарні структурні угруповання з гетерополярними зв'язками $(\text{As}(\text{Sb})\text{S}_3$ і $\text{As}(\text{Sb})\text{I}_3$), а також невелика кількість структурних фрагментів з гомополярними зв'язками.

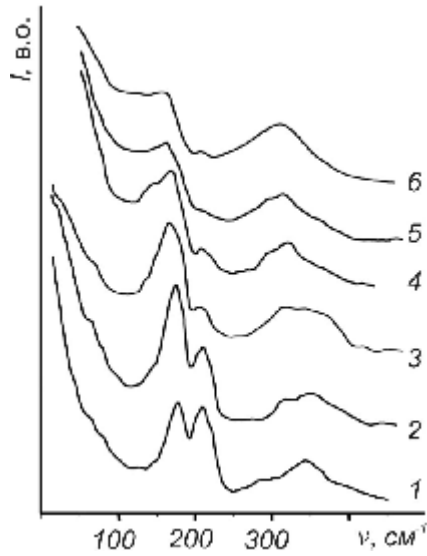


Рис. 2. КР-спектри стекел $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSI})_x$: $x = 95(1); 90(2); 75(3); 60(4); 40(5)$.

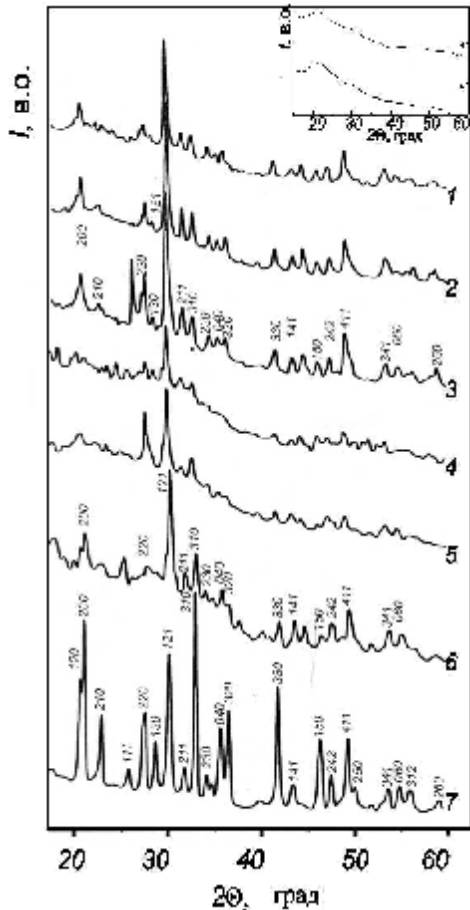


Рис. 3. Дифрактограми свіжоприготованих (1', 4'), закристалізованих протягом 1 (1, 4), 2 (2, 5) і 3 (3, 6) год. при $T=420$ К стекел $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{40}(\text{AsSI})_{60}$ (1', 1-3) і $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{60}(\text{AsSI})_{40}$ (4', 4-6) та полікристалічного SbSI (7).

Після ізотермічної витримки стекел $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{AsSI})_x$ з $x = 40$ і 60 протягом 1, 2 і 3 год. при 420 К на рентгенограмах проявляються рефлекси (рис. 3,

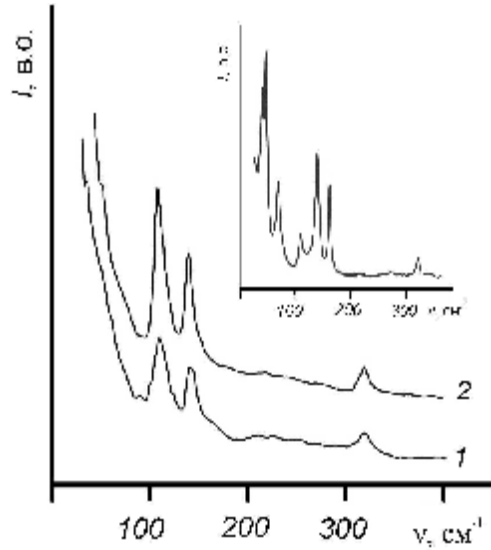


Рис. 4. КР-спектри закристалізованого протягом 1 (2) і 2(3) год. при $T = 420$ К скла $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{40}(\text{AsSI})_{60}$ та полікристалічного SbSI (вставка).

криві 1-6), які свідчать про наявність кристалічної фази. На цьому ж рисунку наведена дифрактограма полікристалічного SbSI (крива 7). Видно, що положення рефлексів на дифрактограмах закристалізованих стекел досить добре співпадають з положенням інтенсивних ліній на дифрактограмі полікристалічного SbSI. Це свідчить про те, що структура фази, яка виникає у матриці стекел системи Sb_2S_3 -AsSI при їх кристалізації, відповідає структурі кристалічного сульфідиду сурми.

Такий же висновок випливає з результатів досліджень коливних спектрів закристалізованих стекел. На рис. 4 (криві 1 і 2) наведені КР-спектри закристалізованого протягом 1 і 2 год. при 420 К скла $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{40}(\text{AsSI})_{60}$. Для інших складів одержані подібні результати. На цьому ж рисунку наведений КР-спектр полікристалічного SbSI (вставка). Спектри всіх

закристалізованих стекел містять гострі смуги при $108-110$, $138-140$ і $318-320$ cm^{-1} . Для полікристалічного SbSI максимуми цих смуг знаходяться при 108 , 138 і 318 cm^{-1} (рис. 4, вставка). Фононні смуги в області частот < 100 cm^{-1} у КР-спектрах закристалізованих стекел проявляються дуже слабо через значне релєївське розсіювання. Одержані результати свідчать про подібність структури кристалічних включень, які формуються в матриці стекел системи Sb_2S_3 -AsSI при відпалі, та полікристалів SbSI.

Вище було показано, що стекла системи Sb_2S_3 -AsSI мають наногетерогенну будову. Матриця стекел побудована тільки бінарними структурними угрупованнями $\text{SbS}_{3/2}$ та $\text{AsS}_{3/2}$ і містить молекули SbI_3 і AsI_3 або асоціати на їх основі. Присутні в ній і молекулярні фрагменти з гомополярними зв'язками (S_n , As_4S_4). Наявність декількох типів структурних угруповань в структурній сітці призводить до їх взаємної деформації і, як наслідок, до значної

нееквівалентності довжин і сил зв'язків між атомами. Це зумовлює високу податливість стекел до структурної перебудови.

При нагріванні стекел $(Sb_2S_3)_{100-x}(AsSI)_x$ лабільність структурної сітки зростає і при температурах з інтервалу T_g-T_c (T_g , T_c – температури розм'якшення та кристалізації, відповідно) стає можливим розрив і перемикання хімічних зв'язків Sb-S, Sb-I, As-I та інших у вказаних бінарних структурних угрупованнях. Даний процес супроводжується дифузиею атомів. У результаті утворюються потрійні ланцюжкові угруповання $SbS_{2/2}I$, характерні для кристалічного SbSI.

При збільшенні часу відпалу інтенсивність рефлексів на дифрактограмах і основних смуг в КР-спектрах зростає, а їх півширина зменшується (рис. 3, криві 1-6 та рис. 4, криві 1 і 2). Це свідчить про зростання розмірів кристалічних включень SbSI у склоподібній матриці.

Висновки

Встановлено, що стекла системи Sb_2S_3-AsSI мають наногетерогенну будову. Їх матриця побудована тільки бінарними структурними угрупованнями $AsS_{3/2}$ і $SbS_{3/2}$, містить молекулярні

фрагменти AsI_3 і SbI_3 та незначну кількість структурних фрагментів з гомополярними зв'язками.

Структурна перебудова в стеклах, що проходить під час їх відпалу, призводить до структурної релаксації, яка супроводжується розривом і перемиканням хімічних зв'язків у вказаних бінарних структурних угрупованнях і формуванням нанокристалів SbSI. Із збільшенням часу відпалу розміри кристалічних включень сульфойодиду сурми в скляній матриці зростають.

Рубіш В.М. – професор, доктор фізико-математичних наук, директор;

Мар'ян В.М. – молодший науковий співробітник, пошукач;

Стефанович В.О. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;

Ясінко Т.І. – провідний інженер, пошукач;

Риган М.Ю. – старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук;

Гуранич О.Г. – молодший науковий співробітник, пошукач;

Товт В.В. – науковий співробітник;

Штець П.П. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] M. Lajns, A. Glass. Segnetoelektriki i rodstvennye im materialy (Mir, Moskva, 1981).
- [2] P. Muralt Rep. Prog. Phys. 64 (10), 1339 (2001).
- [3] M. Nowak, P. Szperlich, A. Kidawa, M. Kepinska, P. Gorczycki, B. Kauch. Proc. SPIE 5136, 172 (2003).
- [4] M. Nowak, P. Mroczek, P. Duka, A. Kidawa, P. Szperlich, A. Grabowski, J. Szala, G. Moscal. Sens. Actuators A Phys. 150(2), 251 (2009).
- [5] S. Surthi, S. Kotru, R.K. Pandey. Integr. Ferroelectr. 48(1), 263 (2002).
- [6] E.I. Gerzanich, V.M. Fridkin. Segnetoelektriki tipa AVBVICVII (Nauka, Moskva, 1982).
- [7] V.M. Rubish. J. of Optoelectronics and Advanced Mat. 3(4), 941 (2001).
- [8] V.M. Rubish, O.G. Guranich, D.S. Leonov. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii 3(4), 911 (2005).
- [9] V.M. Rubish. Sensorna elektronika i mikrosistemni tehnologii 1, 62 (2007).
- [10] V.M. Rubish. Fiz. i himija tv. tila 8(1), 41 (2007).
- [11] D.I. Kaynts, A.P. Shpak, V.M. Rubish, O.A. Mykaylo, O.G. Guranich, P.P. Shtets, P.P. Guranich. Ferroelectrics 371(1), 28 (2008).
- [12] V.M. Rubish, M.Yu. Rigan, S.M. Gasynets, O.V. Gorina, A.I. Kaynts, V.V. Tovt. Ferroelectrics 372(1), 87 (2008).
- [13] V.M. Rubish, M.Ju. Rigan, V. P. Pervuznik, O.V. Gorina, V.V. Tovt, S.M. Gasinec'. Fizika i himija tverdogo tila 10(4), 861 (2009).
- [14] A.P. Shpak, V.M. Rubish, O.A. Mykaylo, D. I. Kaynts, O.G. Guranich, R.R. Rosul. Ukr. J. Phys. Opt. 11(2), 107 (2010).
- [15] M. Barj, O.A. Mykaylo, D.I. Kaynts, O.V. Gorina, O.G. Guranich, V.M. Rubish. J. Non-Cryst. Solids 357, 2232 (2011).
- [16] Yu.M. Azhniuk, P. Bhandivad, V.M. Rubish, P.P. Guranich, O.G. Guranich, A.V. Gomonnai, D.R.T. Zahn. Ferroelectrics 416, 113 (2011).
- [17] P. Gupta, A. Stone, N. Woodward, V. Dierolf, H. Jain. Opt. Mat. Express 1(4), 652 (2011).
- [18] Yu.M. Azhniuk, V. Stoyka, I. Petryshynets, V.M. Rubish, O.G. Guranich, A.V. Gomonnai, D.R.T. Zahn. Mat. Res. Bull. 47, 1520 (2012).
- [19] V.M. Rubish, O.V. Kozusenok, P.P. Shtets, V. M. Marjan, E.V. Gera, a.A. Tarnaj. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 15(3), 294 (2012).
- [20] J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas. Ferroelectrics 284, 147 (2003).
- [21] I.D. Turjanica, L.K. Vodop'janov, V.M. Rubish, L.Ju. Kengerlinskij, M.V. Dobosh. Zh. prikl. spektroskopii 44(5), 798 (1986).

- [22] A.P. Shpak, V.M. Rubish, V.P. Ivanic'kij, L.Ju. Kunic'ka. Nevpорjadkovani sistemi. Ch. II. Hal'kogenidni stekla ta amorfni plivki (IMF NANU, Kiiв, 2010).
- [23] I.I. Rosola, P.P. Puga, D.V. Chepur. Slozhnye poluprovodniki (poluchenie, svojstva, primenenie). Radjans'ke Zakarpattja, Uzhgorod, 83 (1981).
- [24] V.M. Rubish, A.P. Shpak, V.I. Malesh. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii 5(1), 189 (2007).
- [25] L. Červinka, A. Hruby. J. Non-Cryst. Solids 48(3), 231 (1982).
- [26] L. Koudelká, M. Pisárčik. Solid State Communs 41(1), 115 (1982).
- [27] L. Koudelká, M. Pisárčik. J. Non-Cryst. Solids 64 (1), 87 (1984).
- [28] A.P. Shpak, V.M. Rubish. Skloutvorennja i vlastivosti splaviv v hal'kogenidnih sistemah na osnovi mish'jaku ta surmi (IMF NANU, Kiiв, 2006).
- [29] R.F. Rolsten. Iodidnye metally i iodidy metallov (Metalurgija, Moskva, 1968).
- [30] V.M. Rubish, V.O. Stefanovich, O.G. Guranich, O.V. Gorina, V.V. Rubish. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii 6(4), 1119 (2008).
- [31] V.S. Gerasimenko, V.P. Zaharov, I.M. Migolinec, M.Ju. Sichka, I.F. Kopinec. Ukr. fiz. zh. 20(11). 1859 (1975).
- [32] P.P. Puga, V.Ju. Slivka, V.S. Gerasimenko, G.D. Puga, V.V. Himinec. Fiz. i himija stekla 3(4), 334 (1977).
- [33] O. V. Himinec, P.P. Puga, V.V. Himinec, I.J. Rosola, G.D. Puga. Zh. prikl. spektr. 28(4), 700 (1978).

V.M. Rubish¹, V.M. Marjan¹, V.O. Stefanovich², T.I. Yasinko¹, M.Yu. Rigan¹,
O.G. Guranich¹, V.V. Tovt², P.P. Shtets¹

Formation Mechanism and Nature of Crystalline Inclusions in the Matrix of Sb₂S₃–AsSI System Glasses

¹*Uzhgorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording, NASU, 4 Zamkovi Skody Str., Uzhgorod, 88000, Ukraine, e-mail: center.uzh@gmail.com*
²*Uzhgorod National University, 46 Pidgirma Str., Uzhgorod, 88000, Ukraine*

Structure and structural changes under isothermal annealing of (Sb₂S₃)_{100-x}(AsSI)_x glasses were investigated by the Raman spectroscopy and X-ray diffraction methods. Nanoheterogeneous structure of glasses is revealed. The phase structure arising in the matrix of glasses during crystallization corresponds to the structure of crystalline SbSI. The sizes of antimony sulfoiodide crystalline inclusions depend on the annealing regime.