

В.М. Рубіш

Особливості одержання і кристалізації стекел на основі сульфойодиду сурми

*Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації ІППІ НАН України
88000, м. Ужгород, вул. Замкові сходи 4 тел.(факс) 8031(22)3-73-97
e-mail.center_uzh@email.uz.ua*

В системах $SbSI-As_2S_3$ та $SbSI-GeS_2$ методом різкого гартування розплаву у склоподібному виді одержані сплави з великим вмістом сульфойодиду сурми. Досліджено структуру стекел та її зміни у залежності від режимів термообробки. Встановлено, що всі вивчені склоподібні сплави мають мікрогетерогенну будову. Структура фази, яка виникає в матриці стекел вказаних систем при їх кристалізації, відповідає структурі кристалічного сульфойодиду сурми.

Ключові слова: халькогенідні стекла, сульфойодид сурми, сегнетоситали, структурні перетворення, кристалізація.

Стаття поступила до редакції 10.05.2006; прийнята до друку 10.10.2007.

Вступ

Завдяки унікальному поєднанню різноманітних властивостей халькогенідні склоподібні матеріали знаходять широке застосування в системах запису інформації, ІЧ оптиці, оптоелектроніці, електронній техніці. Нові перспективи у цьому напрямку зв'язані з розвитком нанотехнологій. Для наноструктурованих матеріалів характерні нові властивості, обумовлені розмірними ефектами, не притаманні об'ємним зразкам. В цьому плані безсумнівний інтерес викликають наноконпозиції на основі сегнетоелектричних матеріалів, одним із яскравих представників яких є сульфойодид сурми ($SbSI$) [1].

В [2-4] було показано, що в матриці стекел системи $Sb-S-I$ при певних співвідношеннях компонентів і умовах термообробки існує можливість реалізації кристалічних включень певних розмірів і орієнтації з сегнетоелектричними властивостями, що перспективно для створення на їх основі сегнетоситалів із заданими параметрами.

Однак, одержання стекел в системі $Sb-S-I$, по складу близьких до стехіометричного $SbSI$, зв'язано із значними труднощами через їх високу кристалізаційну здатність [5-7]. У склоподібному виді сплави даної системи одержуються тільки в режимі жорсткого гартування при швидкостях охолодження $\sim 150-200$ К/с. Введення в $SbSI$ навіть невеликої кількості (3-5 мол. %) As_2S_3 , As_2Se_3 і GeS_2 значно понижує кристалізаційну здатність сплавів і дозволяє одержувати стекла $(SbSI)_{100-x}(As_2S_3)_x$,

$(SbSI)_{100-x}(As_2Se_3)_x$, $(SbSI)_{100-x}(GeS_2)_x$ у всьому інтервалі концентрацій x [8-10]. При цьому, як і у випадку скла $SbSI$, на температурних залежностях діелектричної проникності ϵ і тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta$ виявлені аномалії, зв'язані з переходом стекел ($x < 50$) в полярний стан і наступною їх кристалізацією. Кристалізація стекел супроводжується різким збільшенням діелектричних параметрів, обумовленим утворенням у склоподібній матриці кристалічних включень, які наділені сегнетоелектричними властивостями. Однак, механізм структурних перетворень у склоподібних сплавах на основі сульфойодиду сурми і природа кристалічної фази, яка утворюється при їх відпалі, практично не вивчені.

В даній роботі приведені результати досліджень структури стекел $(SbSI)_{100-x}(As_2S_3)_x$ і $(SbSI)_{100-x}(GeS_2)_x$ ($0 < x < 50$) та їх зміни в залежності від умов термообробки).

І. Експериментальна частина

Стекла розрізів $SbSI-As_2S_3$ та $SbSI-GeS_2$ одержували методом вакуумного плавлення ($\sim 0,01$ Па) відповідних сумішей компонентів $SbSI$, As_2S_3 , GeS_2 . Маса наважок складала 5-10 г. Синтез шихти $SbSI$ проводився як з елементарних речовин, взятих у стехіометричному співвідношенні, так і з попередньо приготованих бінарних сполук Sb_2S_3 і SbI_3 . Сульфойодид сурми одержаний у вигляді полікристалічного зливку охолодженням

гомогенізованого протягом 72 год розплаву від 900 К в режимі виключеної печі. As_2S_3 у склоподібному вигляді одержаний охолодженням гомогенізованого протягом 48 год розплаву від 780 К на повітрі, а GeS_2 – гартуванням гомогенізованого протягом 72 год розплаву від 1100 К у холодну воду.

Температури гомогенізації розплавів $(SbSI)_{100-x}(As_2S_3)_x$ і $(SbSI)_{100-x}(GeS_2)_x$ склали 800-870 К та 870-1100 К, а час гомогенізації – 24-36 та 36-48 год. відповідно. Періодично розплави перемішували. Охолодження більшості розплавів проводилось на повітрі, а розплавів, по складу близьких до $SbSI$ і GeS_2 , – у холодну воду. Критерієм склоподібного стану були – характерний раковистий злом, відсутність виражених ліній на дифрактограмах і мікрокристалічних включень при спостереженні у поляризаційний мікроскоп.

Спектри комбінаційного розсіяння світла (КР спектри) досліджувались при кімнатній температурі за допомогою спектрофотометра ДФС – 24 на $\lambda = 630$ нм у геометрії на відбивання. Роздільна здатність складала $1-3$ cm^{-1} . Рентгеноструктурні дослідження склоподібних, закристизованих і полікристалічних матеріалів проводились на установці ДРОН-3 з використанням CuK_2 , - випромінювання ($\lambda = 1,5418$ Å).

II. Результати та їх обговорення

Дослідження температурних залежностей ϵ і $tg\delta$ стекло $(SbSI)_{100-x}(As_2S_3)_x$ та $(SbSI)_{100-x}(GeS_2)_x$ ($0 < x < 50$) показали [8,10-12], що при підвищенні температури до температур розм'якшення T_g (наприклад, для стекло $(SbSI)_{90}(As_2S_3)_{10}$ і $(SbSI)_{90}(GeS_2)_{10}$ величина T_g рівна 370 і 400 К, відповідно) ці параметри змінюються відносно слабо, а нагрівання до більш високих температур призводить до незворотної зміни ϵ і $tg\delta$. Збільшення температури вище температури кристалізації T_c приводить до різкого зростання діелектричних параметрів. Для скла $(SbSI)_{90}(As_2S_3)_{10}$ температури початку і максимуму кристалізації, визначені із кривих диференціально-термічного аналізу при швидкості нагрівання 3 К/хв. складають 383 і 419 К, відповідно. Для скла $(SbSI)_{90}(GeS_2)_{10}$ ці величини відповідно рівні 413 і 441 К. Із збільшенням вмісту As_2S_3 і GeS_2 у складі стекло, як температури початку і максимуму кристалізації, так і T_g зміщуються у сторону більших температур.

Рентгеноструктурні дослідження підтверджують виникнення кристалічної фази у нагрітих вище T_g склоподібних сплавах. На рис. 1 і 2 (криві 2) приведені дифрактограми відпалених протягом 1 год. при 410 і 413 К стекло $(SbSI)_{90}(As_2S_3)_{10}$ і $(SbSI)_{90}(GeS_2)_{10}$, які свідчать про наявність кристалічної фази. На цих же рисунках приведені дифрактограми стекло $(SbSI)_{90}(As_2S_3)_{10}$ і $(SbSI)_{90}(GeS_2)_{10}$ (криві 1) та полікристалічних Sb_2S_3 , SbI_3 (рис. 1, криві 3, 4) і $SbSI$ (рис. 1, крива 5; рис. 2, крива 4). Видно, що положення ліній на

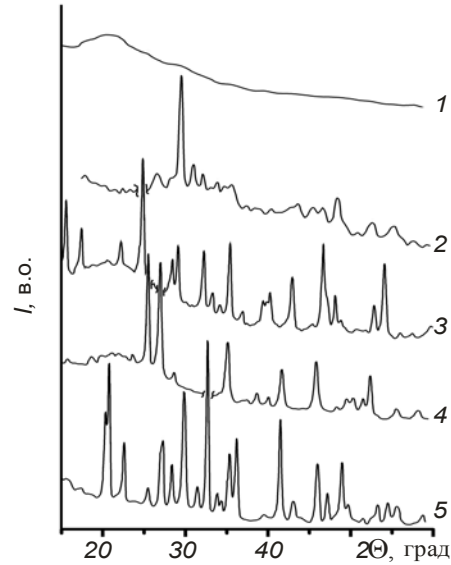


Рис. 1. Дифрактограми свіжозагартованого (1) і закристизованого (2) при $T = 410$ К скла $(SbSI)_{90}(As_2S_3)_{10}$ та полікристалічних Sb_2S_3 (3), SbI_3 (4), $SbSI$ (5).

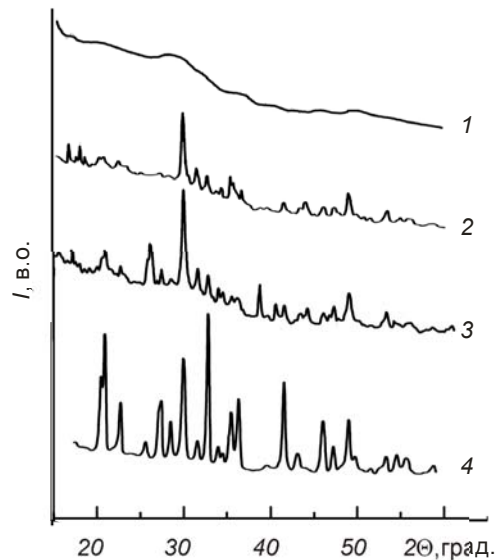


Рис.2. Дифрактограми свіжозагартованого (1) і закристизованого (2,3) при $T = 413$ К скла $(SbSI)_{90}(GeS_2)_{10}$ та полікристалічного $SbSI$ (4). Час відпалу, год.: 2-1; 3-15.

дифрактограмах закристизованих стекло (рис. 1 і 2, криві 2) досить добре співпадають з положенням інтенсивних ліній на дифрактограмі полікристалічного $SbSI$. Це свідчить про те, що структура фази, яка виникає в матриці стекло при їх кристалізації, відповідає структурі кристалічного $SbSI$.

Такий же висновок впливає із результатів досліджень коливних спектрів закристизованих стекло. На рис. 3 (крива 3) і рис.4 (крива 2) наведені КР спектри закристизованих протягом 1 год. стекло $(SbSI)_{90}(As_2S_3)_{10}$ і $(SbSI)_{90}(GeS_2)_{10}$. Відпал стекло проводився при температурах, що відповідають максимуму $((SbSI)_{90}(As_2S_3)_{10})$ і початку

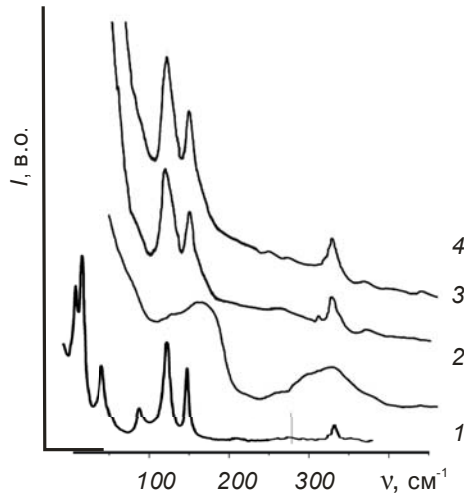


Рис. 3. КР спектри полікристалічного SbSI (1), свіжозагартованого (2) та закристилізованого (3,4) при $T = 410\text{K}$ скла $(\text{SbSI})_{90}(\text{GeS}_2)_{10}$. Час відпалу, год.: 3-1; 4-5.

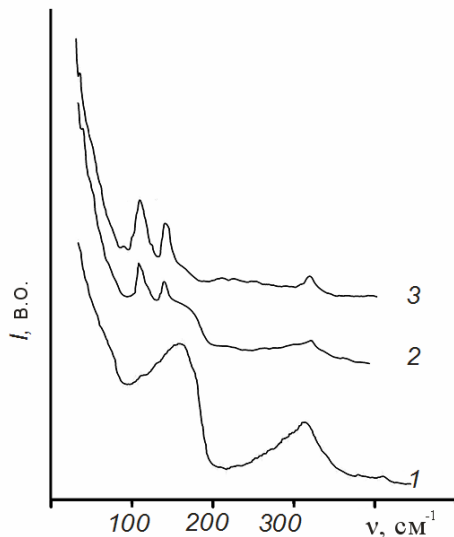


Рис.4. КР спектри свіжозагартованого (1) і закристилізованого (2,3) при $T = 413\text{K}$ скла $(\text{SbSI})_{90}(\text{GeS}_2)_{10}$. Час кристалізації, год.: 2-1; 3-15.

$(\text{SbSI})_{90}(\text{GeS}_2)_{10}$ ефекту кристалізації. Подібні результати одержані для всіх закристилізованих стекл $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_x$ та $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{GeS}_2)_x$ ($0 < x < 50$). Для порівняння на рис. 3 (крива 1) наведений КР спектр полікристалічного сульфідодиду сурми. Спектри закристилізованих стекл 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} . Фонні смуги в області частот $< 100\text{cm}^{-1}$, характерні для КР спектру кристалічного SbSI, в спектрах закристилізованих стекл проявляються дуже слабо через значне релєвське розсіяння. Одержані результати свідчать про ідентичність структури кристалічних включень, які формуються в матриці стекл систем SbSI- As_2S_3 і SbSI- GeS_2 при нагріванні в інтервалі температур T_g - T_c , та полікристалів SbSI.

Таку подібність структури кінцевого продукту кристалізації стекл халькогенідних систем, в яких хімічна природа компонентів (As_2S_3 і GeS_2) суттєво відрізняється, можна дати з позиції структури ближнього порядку багатокомпонентних стекл.

При дослідженні КР спектрів стекл системи Sb-S-I було встановлено [13,14], що вони мають мікрогетерогенну будову. Матриця стекл побудована в основному тригональними пірамідами $\text{SbS}_{3/2}$ і в ній знаходяться окремі молекули SbI_3 або асоціати на їх основі. У спектрах КР ці структурні угруповання проявляються у вигляді інтенсивних смуг при 300-310 і 165-170 cm^{-1} . Наявність слабкої смуги при 480 cm^{-1} у спектрі приписується гомополярним зв'язкам S-S.

Мікрогетерогенна будова характерна навіть для стекл стехіометричних складів As_2S_3 і GeS_2 . В КР спектрі склоподібного As_2S_3 виявлені інтенсивна смуга з максимумом при 343 cm^{-1} і ряд слабких смуг при 146, 162, 187, 231 і 490 cm^{-1} [15]. Це дозволило зробити висновок, що матриця склоподібного трисульфиду миш'яку побудована в основному тригональними пірамідами AsS_3 , зв'язаними між собою через двічі координовані атоми сірки. Прояв слабких особливостей у коливному спектрі свідчить про наявність в сітці скла значної кількості структурних угруповань з гомополярними зв'язками As-As і S-S. Проявляються у спектрі КР і мостикові комплекси S-As-S.

КР спектр відпаленого при T_g -20 K протягом двох годин склоподібного GeS_2 містить інтенсивні смуги з максимумами при 101, 343, 373, 441 cm^{-1} і ряд особливостей в області частот 200, 250 і 500 cm^{-1} . Для невідпаленого GeS_2 смуги при 250 і 500 cm^{-1} є більш вираженими [16]. Комбінаційні моди при 343, 373 і 441 відповідають коливанням атомів в тетрадрах $\text{GeS}_{4/2}$, які формують просторово розгалужену 3D структурну сітку склоподібного дисульфиду германію. Інші особливості КР спектру обумовлені присутністю в матриці скла GeS_2 певної кількості структурних одиниць з гомополярними зв'язками Ge-Ge (255 cm^{-1}) і S-S (200 і 500 cm^{-1}) [16-18].

Введення SbSI в AsS_3 приводить до помітної зміни КР спектрів. Високочастотна смуга (343 cm^{-1}) зсувається в область більш низьких частот при одночасному зменшенні її інтенсивності [19,20]. Наприклад, для скла $(\text{SbSI})_{50}(\text{As}_2\text{S}_3)_{50}$ максимум основної смуги знаходиться при 317 cm^{-1} . Це свідчить про поступову заміну атомів As на атоми Sb в тригональних пірамідах AsS_3 . Крім того, в області 167-170 і 205-209 cm^{-1} виявлені смуги, обумовлені коливаннями пар атомів в пірамідах SbI_3 і AsI_3 [14,19], відповідно. При цьому їх інтенсивність, і особливо смуги при 167 cm^{-1} , зростає із збільшенням вмісту сульфідодиду сурми у складі стекл. Максимальна інтенсивність смуги при 205-209 cm^{-1} проявляється для скла з $x = 60$. При $x < 40$ інтенсивність її закономірно зменшується і для стекл, близьких по складу до стехіометричного SbSI, вона вироджується в плече (рис. 5). При цьому приходиться подальше зміщення високочастотної смуги у область низьких частот і одночасне її

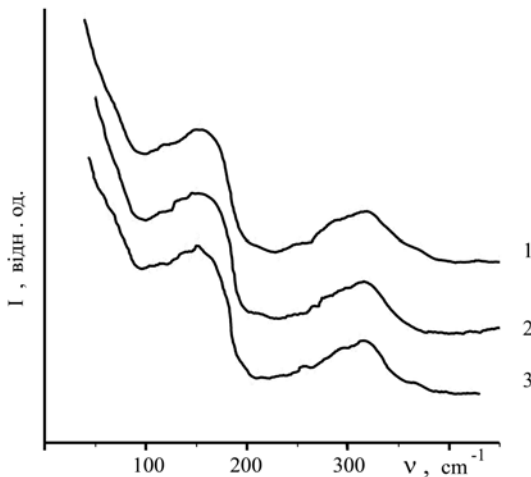


Рис. 5. КР спектри стекел $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_x$: $x = 90$ (1); 95 (2); 97 (3).

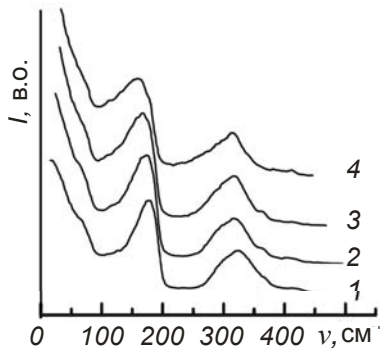


Рис. 6. КР спектри стекел $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{GeS}_2)_x$: $x = 60$ (1); 70 (2); 80 (3); 90 (4).

розмиття. Для скла $(\text{SbSI})_{97}(\text{As}_2\text{S}_3)_3$ вона знаходиться при 312 см^{-1} . Зміщується у низькочастотну область і смуга, що відповідає структурним одиницям SbI_3 . Для скла $(\text{SbSI})_{97}(\text{As}_2\text{S}_3)_3$ максимум її проявляється при 151 см^{-1} . Особливостей, які б свідчили про наявність в сітці стекел $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_x$ потрібних ланцюжкових структурних одиниць $\text{SbS}_{2/2}\text{I}$, якими побудований кристал сульфюдиду сурми, в КР спектрах не виявлено. Це означає, що у побудові структурної сітки стекел даної системи беруть участь тільки бінарні структурні угруповання $\text{SbS}_{3/2}$, $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_{3/2}$, SbI_3 , AsI_3 , а також невелика кількість структурних фрагментів з гомополярними зв'язками.

Подібні результати одержані і при дослідженні стекел системи SbSI-GeS_2 . В КР спектрах стекел з вмістом SbSI понад 50 мол.% домінуючими є смуги, обумовлені структурними угрупованнями $\text{SbS}_{3/2}$ і SbI_3 (рис. 6). З ростом вмісту SbSI у складі стекел вони зсуваються у довгохвильову область. Для скла $(\text{SbSI})_{90}(\text{GeS}_2)_{10}$ максимуми їх знаходяться при 300 і 163 см^{-1} . В області $340\text{-}350$ в КР спектрах стекел проявляються слабкі смуги, які свідчать про

наявність в матриці стекел певної кількості структурних угруповань $\text{GeS}_{4/2}$. В стеклах близьких по складу до стехіометричного сульфюдиду сурми, можлива асоціація структурних одиниць SbI_3 .

Таким чином, аналіз КР спектрів чотирьохкомпонентних халькогенідних стекел з різною хімічною природою компонентів дозволяє зробити висновок про їх мікрогетерогенну будову. Структура ближнього порядку вказаних систем визначається тільки бінарними структурними одиницями $\text{SbS}_{3/2}$, $\text{AsS}_{3/2}$, $\text{GeS}_{4/2}$, SbI_3 , AsI_3 . Крім того, дуже ймовірним є утворення змішаних пірамідальних угруповань $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_{3/2}$ (система $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$), структурних угруповань GeI_4 (система SbSI-GeS_2) та молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками, концентрація яких залежить від складу стекел і умов одержання.

Оскільки ми розглядаємо стекла з вмістом SbSI понад 50 мол.%, то переважаючу роль у формуванні матриці скла мають структурні угруповання на основі сурми. Наявність декількох типів структурних угруповань в структурній сітці призводить до їх взаємодії деформації і, як наслідок, до значної нееквівалентності довжин і сил зв'язків між атомами. Слід відмітити, що подібна ситуація характерна навіть для монокристалічного SbSI [21, 22].

При нагріванні змішаних стекел лабільність структурної сітки ще більше зростає і в інтервалі температур $T_g - T_c$ стає можливим розрив і перемикання хімічних зв'язків Sb-S , Sb-I , As-I та інших у вказаних бінарних структурних угрупованнях. Даний процес супроводжується дифузією атомів на відстані порядку міжатомних. В результаті утворюються потрібні ланцюжкові угруповання, характерні для кристалічного SbSI . При цьому скло переходить в полярний стан. Цей перехід супроводжується зростанням діелектричної проникності і появою невеликої аномалії на температурних залежностях діелектричних параметрів при $T_g < T < T_c$ [8,9,11].

Підвищення температури вище температур початку кристалізації відповідних стекел приводить до значного зростання ϵ і $\text{tg}\delta$, обумовленого збільшенням розмірів кристалічних включень сульфюдиду сурми в матриці стекел. При цьому, процесом кристалізації можна керувати зміною режимів термообробки матеріалів. Відповідно, можна керувати розмірами кристалічних включень і величинами діелектричних параметрів.

Даний висновок підтверджується результатами досліджень дифрактограм і КР спектрів закристалізованих стекел (рис. 2-4). При збільшенні часу відпалу інтенсивність ліній на дифрактограмах зростає, а їх півширина зменшується (рис. 2, криві 2, 3). Аналогічно ведуть себе і КР спектри закристалізованих стекел (рис. 3,4), причому при значних часах відпалу проявляються фонні смуги в області спектру $\nu < 100 \text{ см}^{-1}$. Це свідчить про зростання розмірів кристалів SbSI у склоподібній матриці і їх структурного упорядкування. Залежать розміри кристалічних включень і від температури відпалу. На рис. 1 і 3 приведені дифрактограми і КР

спектри стекл $(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{S}_3)_{10}$, відпалених при температурі максимуму ефекту кристалізації даного матеріалу, а на рис. 2 і 4 – дифрактограми і КР спектри стекл $(\text{SbSI})_{90}(\text{GeS}_2)_{10}$, відпалених при температурі початку кристалізації. Видно (рис. 4, крива 2), що при менших температурах відпалу в КР спектрах закристалізованих зразків зберігаються особливості, характерні для спектру скла, у вигляді плеча в області $160\text{-}165\text{ см}^{-1}$. Більш розмитою є і смуга при 318 см^{-1} . Із збільшенням часу відпалу інтенсивність плеча значно зменшується, а інтенсивність смуг при 108 і 138 і 318 см^{-1} зростає. Одержані результати свідчать про можливість керованої зміни розмірів кристалічних включень в матриці стекл шляхом зміни температури і часу термообробки.

Висновки

Стекла систем $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$ і SbSI-GeS_2 , по складу близькі до стехіометричного сульфойодиду сурми, мають мікро гетерогенну будову. Їх матриця побудована в основному бінарними структурними угрупованнями і містить певну кількість фрагментів з гомополярними зв'язками. Структура фази, яка виникає у матриці стекл при їх кристалізації, відповідає структурі кристалічного SbSI . Утворення потрійних ланцюжкових угруповань $\text{SbS}_{2/2}\text{I}$, які визначають структуру кристалу SbSI , проходить за рахунок розриву і перемикання хімічних зв'язків Sb-S , Sb-I , As-I та інших у бінарних структурних одиницях. Розміри кристалічних включень залежать від температури і часу відпалу.

- [1] Е.И. Герзанич, В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики типа $A^V B^VI C^{VII}$* . Наука, М. 228 с. (1982).
- [2] И.Д. Турияница, А.А. Горват, В.М. Рубиш, М.В. Добош. Аномалии диэлектрических свойств стеклообразного SbSI // *Физ. тверд. тела*, **27**(3), сс. 934-935 (1985).
- [3] V.M. Rubish. Thermostimulated relaxation of SbSI glass structure // *J. of Optoelectronics and Advanced Mat.*, **3**(4), pp. 941-944 (2001).
- [4] V.M. Rubish, M.B. Dobosh, V.V. Rubish, P.P. Shtets, A.A. Horvat. Ferroelectric glass-ceramic based on glasses of antimony-sulphur-iodine system // *Abst. VI Ukrainian – Polish and II East – European Meeting on Ferroelectrics Physics (UPEMEP 2002)*, Uzhgorod - Synjak, Ukraine, p. 79 (2002).
- [5] И.Д. Турияница, П.П. Штец, Т.Н. Мельниченко, Д.П. Мельниченко, В.М. Рубиш. Критические скорости охлаждения и стеклообразование в системах Sb-S-I (Br) . // *Физ. электроника*, **37**, сс. 62-67 (1988).
- [6] V.M. Rubish, M.B. Dobosh, P.P. Shtets, I.I. Shpak, V.V. Rubish, I.M. Yurkin, D.G. Semak, V.I. Fedeleish. Crystallization parameters of non-crystalline antimony chalcogenides // *J. Phys. Studies*, **8**(2), pp. 178-182 (2004).
- [7] А. Фельд. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. Мир, М. (1986).
- [8] В.М. Рубиш., О.Г. Гуранич, Д.С. Леонов. Формування сегнетоелектричних включень в матриці халькогенідного скла // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **3**(4), сс. 911-920 (2005).
- [9] А.П. Шпак, В.М. Рубиш, О.Г. Гуранич. Наноструктурные материалы на основе халькогенидных стекл // *Мат. Міжнар. науково-практ. конф. „Структурна релаксація у твердих тілах”*, Вінниця, Україна, сс. 97-98 (2006).
- [10] А.П. Шпак, В.М. Рубиш. Наноструктурні сегнетоелектричні матеріали на основі халькогенідних стекл // *Тези доповідей 2-ої Міжнар. науково-техн. конф. „Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ - 2)”*, Одеса, Україна, с. 34 (2006).
- [11] А.П. Шпак, V.M. Rubish, O.A. Mykaylo, O.G. Guranich, V.V. Rubish, V.A. Stefanovich, P.P. Guranich, M.Yu. Rigan. Nanostructural ferroelectric materials basis on chalcogenide glasses // *Abst. 1st Intern. Symposium on Innovations in Advanced Materials for Electronics & Optics (ISIAMEO - 1)*, La Rochell, France, **3**, p. 7 (2006).
- [12] А.П. Шпак, V.M. Rubish, V.V. Rubish, P.P. Guranich. Formation of nanostructures in amorphous and vitreous systems of arsenic and antimony chalcogenides // *Mat. Intern. Meeting „Clusters and nanostructured materials (CNM `2006)”*, Uzhgorod - `Karpaty`, Ukraine, **1**, p. 318 (2006).
- [13] В.М. Рубиш, П.П. Штець, В.В. Рубиш, Д.Г. Семак. Структура ближнього порядку у склах системи $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$ // *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика*, **7**, сс. 58-62 (2000).
- [14] А.П. Шпак, В.М. Рубиш. *Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми*. ІМФ НАНУ, К. 120 с. (2006).
- [15] В.М. Рубиш, В.О. Стефанович, В.В. Рубиш, С.О. Костюкевич, А.А. Крючин, П.П. Штець, В.М. Дуркот, В.В. Петров. Вплив опромінення на структуру і властивості світлочутливих плівкових конденсатів // *Металлофізика и новейшие технологии*, **28**(5) сс. 643-655 (2006).
- [16] I.D. Turjanitsa, V.M. Rubish, I.M. Yurkin, P.P. Shtets, V.I. Fedeleish, V.S. Bilanich Atomic local coordination and structural dynamics in Ge-As(Sb)-S glasses // *Abst. VIII Intern. conf. on ternary and multinary compounds.* – Kishinev, USSR, p. 279 (1990).

- [17] Д.И. Блецкан, В.С. Герасименко, В.Н. Кабаций, М.Ю. Сичка, В.П. Погрібняк. Колебательные спектры и электронные свойства стекол систем $\text{GeS}_2\text{-Sb}(\text{Bi})_2\text{S}_3$ // В сб.: *Структура, физико-химические свойства и применение некристаллических полупроводников. Мат. IX Междунар. конф. „Некристаллические полупроводники – 89”*, Ужгород, 1 сс. 76-78 (1989).
- [18] P. Boolchand, J. Grathaus, M. Tenhaver, M. Halze, R.K. Grasseli. Structure of GeS_2 glass: spectroscopic evidence for broken chemical order // *Phys. Rev. B.*, **33**(8), pp. 5421-5434 (1986).
- [19] В.М. Рубиш, О.Г. Гуранич, В.А. Стефанович, С.М. Гасинец, Г.М. Шпирко, П.П. Штец, П.П. Гуранич. Динамика структуры и оптических параметров стекол системы $\text{As}_2\text{S}_3\text{-SbSI}$. // *Мат. Між нар. науково-практ. конф. „Структурна релаксація у твердих тілах”*, Вінниця, Україна, сс. 144-145 (2006).
- [20] V.M. Rubish, O.G. Guranich, V.O. Stefanovich. Raman study of glasses and nanostructures of their basis in As-Sb-S-I systems // *Mat. Intern. Meeting „Clusters and nanostructured materials (CNM'2006)”*, Uzhgorod, Ukraine, **1**, p. 319 (2006).
- [21] J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas. Splitting of the XPS in ferroelectric SbSI crystals // *Ferroelectrics*, **284**, pp. 147-160 (2003).
- [22] V. Lazauskas, V. Nelkinas, J. Grigas, E. Talik, V. Gavryushin. Electronic structure of valence band of ferroelectric SbSI crystals // *Lithuanian J. of Physics*, **46**(2), pp. 205-210 (2006).

V.M. Rubish

Peculiarities of Obtaining and Crystallization of Glasses on Basis Antimony Sulphiodide

*Uzhgorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording NASU, Ukraine
88000 Uzhgorod, 4 Zamkovi Skhody Str.
[e-mail.center_uzh@email.uz.ua](mailto:uzh@email.uz.ua)*

In $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$ and SbSI-GeS_2 systems, alloys with considerable content of antimony sulphiodide were obtained by way of sharp hardening of glassy state melt. The structure of glasses and its changes depending on heat treatment regime were studied. It was determined that all glassy alloys have microheterogeneous structure. The structure of phase emerging in glass matrix of mentioned systems during their crystallization corresponds to the structure of crystalline antimony sulphiodide.