

УДК 535.3, 536.669; 537.363, 539.213, 541.67, 621.315.59
PACS 61.43.Fs, 73.61.Jc, 77.84.Bw, 78.30.Ly, 79.60.-i, 61.46.Bc
DOI 10.24144/2415-8038.2019.45.27-38

В.М. Рубіш¹, С.М. Гасинець¹, О.М. Грещук², Л.І. Макар¹, О.А. Михайло¹,
 Р.П. Пісак¹, І.М. Різак¹, А.М. Соломон³, В.О. Юхимчук², Т.І. Ясірко¹

¹Ужгородська лабораторія матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, 88000, Ужгород, вул. Замкові сходи, 4, Україна,
 e-mail: center.uzh@gmail.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, 03028, Київ, пр. Науки, 45, Україна

³Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21, Україна

СТРУКТУРА СТЕКОЛ І КОМПОЗИТІВ В СИСТЕМІ $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$

Приведені результати мікроскопічних, X-променевих та термографічних досліджень свіжоприготованих та відпалених стекол в системі $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$. Встановлена наногетерогенна будова стекол. Кристалізація стекол відбувається у декілька етапів. Структура фази, яка формується в скляній матриці під час кристалізації, відповідає структурі кристалічного сульфодиду стибію. Розміри кристалічних включень $SbSI$ залежать від термочасових режимів обробки стекол.

Ключові слова: халькогалогенідні стекла, раманівські спектри, структура, кристалізація, сегнетоелектрики.

Вступ

Широкі можливості практичного застосування (сегнетоситали, нелінійні діелектрики, сенсори різноманітного призначення, елементи пам'яті, ІЧ та нелінійної оптики) стимулюють одержання та дослідження композитних матеріалів, наділених сегнетоелектричними властивостями. В цьому плані значний інтерес представляють стекла і аморфні плівки в системі $As-Sb-S-I$. В даній системі (по розрізу $Sb_2S_3-SbI_3$) утворюється стехіометричний сульфодид стибію ($SbSI$), який в кристалічному стані є найбільш яскравим представником широкого класу сегнетоелектриків-напівпровідників $A^V B^VI C^{VII}$ [1].

У склоподібному виді $SbSI$ та сплави $(Sb_2S_3)_{100-x}(SbI)_x$, за складом близькі до нього, можна одержати жорстким гартуванням розплавів при швидкостях охолодження $\sim 150-300$ К/с і в дуже малих кількостях [2, 3]. Дослідження стекол даної системи методами дифракції рентгенівських

променів, ІЧ та раманівської спектроскопії показали [2, 4–6], що вони мають наногетерогенну будову. Їх матриця побудована тільки бінарними структурними одиницями $SbS_{3/2}$ та SbI_3 і містить незначну кількість молекулярних фрагментів з гомоплярними зв'язками сірка-сірка. При нагріванні стеклов в інтервалі температур «температура розм'якшення-температура кристалізації» відбувається структурна перебудова (розрив і перемикання хімічних зв'язків $Sb-S$, $Sb-I$, $S-S$), яка закінчується формуванням в скляній матриці потрібних ланцюжкових угруповань $SbS_{2/2}I$, характерних для кристалів $SbSI$ [1, 7]. Така структурна перебудова супроводжується аномаліями на температурних залежностях діелектричних параметрів (ϵ і $tg\delta$) досліджуваних матеріалів [2]. Кристалізація стекол супроводжується різким зростанням діелектричної проникності. На залежностях $\epsilon(T)$ і $tg\delta(T)$ закристалізованих стеклов виявлені особливості, що свідчать про наявність розмитого сегнетоелектричного фазового переходу. При цьому

характер особливостей в значній мірі визначається умовами термічної обробки зразків. Це означає, що на основі стекло системи Sb-S-I можна одержувати сегнетоактивні композиції з прогнозованими і керованими параметрами.

Однак, практичне застосування склоподібного SbSI і стекло системи $Sb_2S_3-SbI_3$ є обмеженим через технологічні труднощі їх одержання. Одержання ж у склоподібному виді халькогенідів та халькогалогенідів арсену (наприклад, As_2S_3 , As_2Se_3 , $AsSI$, $AsSeI$) не викликає особливих труднощів [8, 9]. Тому введення арсену (у вигляді As_2S_3 і $AsSI$) у склад сплавів системи Sb-S-I дозволило суттєво підвищити склоутворювальну здатність змішаних сплавів $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ і $(Sb_2S_3)_{100-x}(AsSI)_x$ та розширити коло матеріалів, в яких можливо реалізувати сегнетоелектричну фазу в скляній матриці.

В [10–22] було показано, що в стеклах і плівках систем As_2S_3-SbSI і Sb_2S_3-AsSI за певних умов термічної обробки (неперервне нагрівання або ізотермічний відпал) та лазерного опромінення формуються нано- та мікросталічні включення сульфойодиду стибію. При цьому відмітимо, що структурних угруповань $SbS_{2/2}I$, які могли б виступати в ролі кристалічних зародків, в матриці цих стекло не було виявлено. Процес формування включень SbSI різної розмірності супроводжується суттєвими змінами діелектричних та оптичних параметрів. В [23] показана можливість формування нанорозмірних кристалічних включень SbSI в матриці стекло системи As_2S_3-SbSI у процесі їх синтезу.

З наведених даних видно, що попередні дослідження по формуванню композицій, наділених сегнетоелектричними властивостями, проводились для стекло, одним із компонентів яких є потрійна сполука (SbSI або AsSI). Як правило, SbSI і AsSI одержують методом вакуумного плавлення відповідних сумішей Sb_2S_3 і SbI_3 та As_2S_3 і AsI_3 , відповідно [8]. А це додатковий етап у технологічному процесі одержання стекло. У зв'язку з цим, цікавою видалась ідея оминати етап одержання потрійної сполуки і синтезувати стекла системи As-Sb-S-I по розрі-

зам $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ та $As_2S_3-Sb_2S_3-AsI_3$.

В даній роботі наведені результати термографічних, X-променевих і мікроскопічних досліджень умов формування та природи кристалічних включень в матриці стекло системи $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ при їх термічній обробці.

Методика експерименту

Стекла системи $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ (склади I–IV) були синтезовані методом вакуумного плавлення відповідних сумішей попередньо синтезованих бінарних сполук (табл.1). Маса наважок складала 10 г. При синтезі стекло використовувалось ступінчасте підвищення температури. Розплави періодично перемішувались. As_2S_3 отримано у вигляді скла охолодженням гомогенізованого протягом 48 год. розплаву від 780 К на повітрі. Sb_2S_3 і SbI_3 отримані у вигляді полікристалічних зливків охолодженням гомогенізованих розплавів у режимі виключеної печі. Температури і час гомогенізації розплавів Sb_2S_3 і SbI_3 складала 900 і 445 К та 72 і 12 год., відповідно. Стекла системи $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ отримані охолодженням гомогенізованих протягом 24–36 год. розплавів від 820–850 К у холодній (273 К) воді.

Відпал стекло проводили у вакуумі при температурах 348 К (12, 24, 48 год.) та 398 К (1, 2, 5 год.). Температури відпалу вибирались з урахуванням результатів досліджень неізотермічної кристалізації стекло. Неізотермічна кристалізація стекло $x(As_2S_3)y(Sb_2S_3)z(SbI_3)$ досліджувалась методом кількісного диференціально-термічного аналізу (ДТА) в інтервалі температур 293–700 К. Лінійне нагрівання зразків здійснювалося за допомогою програмних регуляторів температури РИФ-101. Точність вимірювання температури – ± 0.5 К. Криві ДТА знімались при швидкості нагрівання 3 К/хв. З кривих ДТА визначались температури максимумів екзотермічних ефектів.

Дослідження мікроскопічних спектрів і дифрактограм свіжоприготованих і відпалених стекло кристалічних матеріалів проводились при кімнатній температурі на спектрометрі Horiba Jobin-Yvon

($\lambda_{зб.} = 457 \text{ нм}$) і рентгенівському апараті ДРОН-3 з використанням $\text{CuK}\alpha$ - випромінювання ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), відповідно.

Табл. 1: Склади стекел системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$ та температури максимумів їх екзотермічних ефектів.

Склад	Молярний вміст компонентів, мол. %			Атомний вміст елементів, ат. %				Температури максимумів екзотермічних ефектів, К		
	As_2S_3	Sb_2S_3	SbI_3	As	Sb	S	I	T_{cm1}	T_{cm2}	T_{cm3}
I	45	27,5	27,5	18	17,875	43,5	20,625	339	395	513
II	40	30	30	16	19,5	42	22,5	341	398	530
III	35	32,5	32,5	14	21,125	40,5	24,375	345	396	531
IV	30	35	35	12	22,75	39	26,25	350	403	517

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведений раманівський спектр скла $40(\text{As}_2\text{S}_3)30(\text{Sb}_2\text{S}_3)30(\text{SbI}_3)$ (II), знятий при низькій потужності лазерного випромінювання. Він містить інтенсивні смуги з максимумами при 165 і 318 см^{-1} , менш виражені смуги при 205 і 480 см^{-1} і особливість у вигляді плеча при $360\text{-}370 \text{ см}^{-1}$. Подібні спектри спостерігались для всіх досліджених стекел системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$, а також для стекел систем $\text{As}_2\text{S}_3\text{-SbSI}$ [14,17,19], $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-AsSI}$ [22]. Відмітимо, що положення коливних мод при 205 , $360\text{-}370$ і 480 см^{-1} практично не змінюється при варіації складу стекел $x(\text{As}_2\text{S}_3)y(\text{Sb}_2\text{S}_3)z(\text{SbI}_3)$. Смуги при 165 і 318 см^{-1} із збільшенням концентрації стибію та йоду у складі стекел зсуваються у низькочастотну ділянку раманівського спектру. Наприклад, для скла IV максимуми цих смуг знаходяться при 162 і 314 см^{-1} , відповідно.

Основні інтенсивні смуги в спектрах комбінаційного розсіювання світла склоподібних As_2S_3 і Sb_2S_3 знаходяться при 343 см^{-1} [14], і 290 см^{-1} [22] (293 см^{-1} [6]), відповідно. Вони обумовлені коливаннями атомів As(Sb) і S в тригональних пірамідах AsS_3 та SbS_3 , пов'язаних між собою двічі координованими атомами S. Заміщення атомів арсену в As_2S_3 атомами стибію призводить до закономірного зміщення у низькочастотну ділянку спектру смуги при 343 см^{-1} [14, 17, 22, 24]. Це дозволяє нам стверджувати, що смуга при 318 см^{-1} у спектрі скла II обумовлена коливаннями пар атомів в зміша-

них пірамідальних структурних угрупованнях $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_{3/2}$.

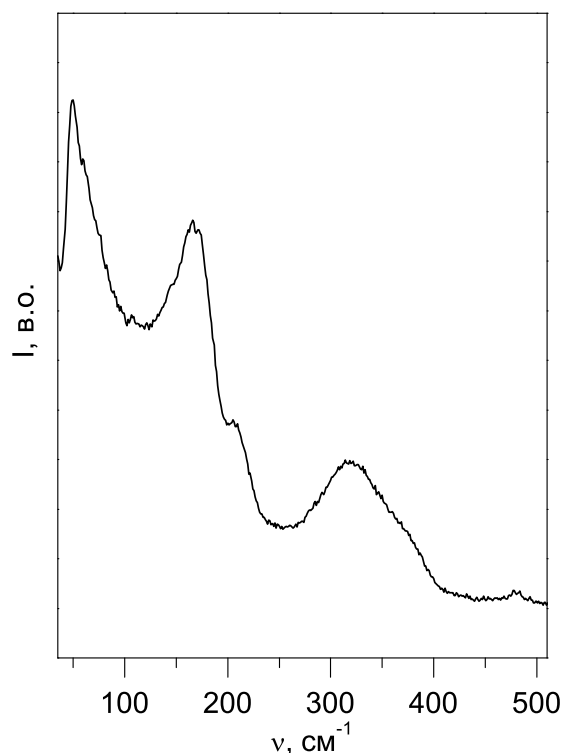


Рис. 1: Раманівський спектр свіжоприготованого скла (II).

Інтенсивна смуга при 165 см^{-1} може бути приписана коливанням пар атомів в структурних угрупованнях SbI_3 [4, 14, 17, 22]. На користь даного висновку свідчить факт зростання її інтенсивності при збільшенні вмісту Sb і I у складі стекел $x(\text{As}_2\text{S}_3)y(\text{Sb}_2\text{S}_3)z(\text{SbI}_3)$ з одночасним зміщенням положення максимуму в ділянку нижчих частот. Відмітимо, що для полікри-

сталічного SbI_3 подібна гостра смуга в раманівському спектрі знаходиться при 157 см^{-1} [14]. Водночас, інтенсивність смуги при 205 см^{-1} , пов'язаної з присутністю в матриці стекел системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$ структурних угруповань AsI_3 , зменшується. Одержані результати свідчать про те, що в процесах хімічної взаємодії елементів системи найбільш активним є стибій. Зауважимо, що у залежності від співвідношення компонентів, йодиди арсену та стибію можуть входити в структурну сітку скла як у виді дискретних молекул AsI_3 і SbI_3 , так і у виді молекулярних асоціатів $(\text{AsI}_3)_k$ і $(\text{SbI}_3)_k$ [14, 22, 25]. Зважаючи на особливості структури кристалічних AsI_3 і SbI_3 [26], утворення таких ланцюжкових асоціатів, які влітаються у сітку скла, дуже ймовірне.

Особливість при $360\text{--}370 \text{ см}^{-1}$ в раманівських спектрах стекел $x(\text{As}_2\text{S}_3)y(\text{Sb}_2\text{S}_3)z(\text{SbI}_3)$ відповідає структурним одиницям As_4S_4 , а слабка смуга при 480 см^{-1} – фрагментом кілець S_8 [14, 24]. В спектрах комбінаційного розсіювання світла стекел системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$, як і в спектрах стекел систем $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$ [6], $\text{As}_2\text{S}_3\text{-SbSI}$ [14, 17] та $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-AsSI}$ [22], не виявлено особливостей, які могли б свідчити про наявність в матриці цих стекел потрібних ланцюжкових структурних одиниць $\text{SbS}_{2/2}\text{I}$ (атом Sb зв'язаний з двома атомами S та одним атомом I , а атом S з двома атомами Sb), за допомогою яких побудована кристалічна ґратка сульфойодиду стибію [7].

Наведені дані дозволяють зробити висновок про наногетерогенну («квазіевтектичну») будову стекел $x(\text{As}_2\text{S}_3)y(\text{Sb}_2\text{S}_3)z(\text{SbI}_3)$. У побудові їх структурної сітки беруть участь тільки бінарні структурні угруповання $\text{AsS}_{3/2}$, $\text{SbS}_{3/2}$, AsI_3 , SbI_3 , а також незначна кількість молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками As-As та S-S . На користь молекулярного характеру взаємодії між елементами «квазіевтектики» свідчать порівняно низькі температури розм'якшення стекел даної системи [27]. Наявність декількох типів структурних угруповань в матриці стекел призводить до їх взаємної деформації і, як наслідок, до значної нееквівалентності довжин і

сил зв'язків між атомами. Слід відмітити, що подібна ситуація характерна навіть для монокристалів сульфойодиду стибію [7, 28]. Це зумовлює високу податливість стекел до структурних трансформацій при дії зовнішніх чинників (термічна обробка, лазерне опромінення). Саме структурною релаксацією стекел $x(\text{As}_2\text{S}_3)y(\text{Sb}_2\text{S}_3)z(\text{SbI}_3)$ та наступною їх кристалізацією можна пояснити аномалії на температурних залежностях діелектричних параметрів [27].

Термографічні дослідження показали, що кристалізація стекел системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$ проходить у декілька етапів. На кривих ДТА стекел фіксуються по три екзотермічні ефекти. Температури максимумів цих ефектів T_{cm1} , T_{cm2} і T_{cm3} наведені в табл. 1. Видно, що із зміною співвідношення вмісту компонентів у складі стекел значення цих параметрів змінюються слабо. Перший ефект обумовлений утворенням кристалічних зародків сульфойодиду стибію. Про правомірність даного припущення свідчить той факт, що радіус кристалічного зародку SbSI складає всього 0.44 нм [3]. Для склоподібного Sb_2S_3 ця величина рівна 0.64 нм [3]. Скло As_2S_3 навіть при набагато вищих температурах не кристалізується [8]. Тому можна стверджувати, що 2-й екзотермічний ефект пов'язаний із закінченням процесу формування нанокристалів SbSI в скляній матриці. 3-й ефект обумовлений ростом кристалічних включень сульфойодиду стибію. Не виключена можливість формування при таких температурах кристалічних включень сульфідів стибію за рахунок часткової дисоціації йодвміщуючих фрагментів, які беруть участь у побудові структурного каркасу композитів [27, 28].

Для підтвердження припущень, висловлених на основі аналізу кривих ДТА, проведені дослідження дифрактограм і раманівських спектрів відпалених при різних температурах T_g і за різних часів τ_g стекел $x(\text{As}_2\text{S}_3)y(\text{Sb}_2\text{S}_3)z(\text{SbI}_3)$. Температури відпалу стекел (348 і 398 K) приблизно відповідають температурам максимумів першого і другого екзотермічних ефектів (табл.1). Час відпалу при $T_g \sim T_{cm1}$ вибирався з урахуванням результатів досліджень процесів фор-

мування нанокристалів SbSI в матриці стекло-кристал систем As_2S_3-SbSI та As_2Se_3-SbSI при низьких температурах [17].

Дифрактограми відпалених стекло-кристал системи $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ наведені на рис. 2. Для порівняння, на цьому ж рисунку (вставка) наведена дифрактограма полікристалічного SbSI. Як видно з рис. 2, відпал стекло-кристал II і III при 348 К призводить до появи на дифрактограмах рефлексів, які засвідчують наявність в їх матриці кристалічних включень певної природи. Для відпаленого при таких же умовах скла IV рефлекси більш виражені. Для скла I слабкі рефлекси проявляються тільки при тривалому відпалі ($\tau_6 \geq 48$ год.).

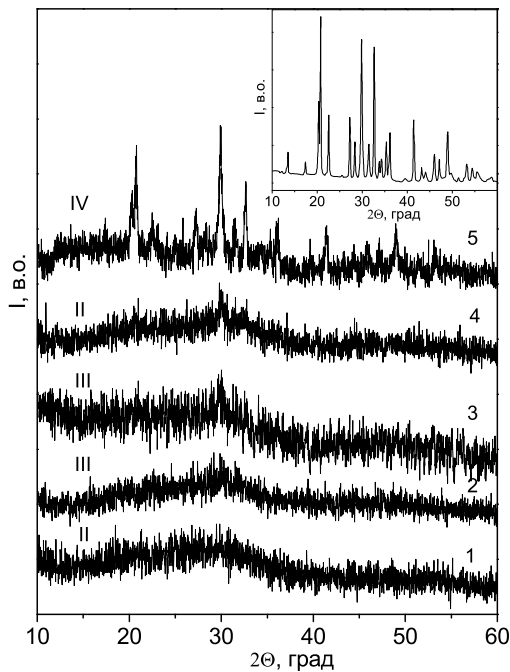


Рис. 2: Дифрактограми відпалених при різних T_6 і τ_6 стекло-кристал системи $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ (II-IV) та полікристалічного SbSI (вставка). T_6 , (τ_6): 1 – 348 К, 24 год.; 2 – 348 К, 24 год.; 3 – 348 К, 48 год.; 4 – 398 К, 1 год.; 5 – 398 К, 5 год.

Відпал стекло-кристал при більш високій температурі (398 К) супроводжується зростанням кількості та інтенсивності рефлексів (рис. 2). При цьому їх положення на дифрактограмах не змінюється. Це означає, що кількість і, особливо, розміри кристалічних включень у цьому випадку значно більші, ніж при низькотемпературному відпалі. Дослідження показали, що як і у випадку низь-

котемпературного відпалу, рефлекси на дифрактограмах відпалених при 398 К стекло-кристал стають більш вираженими при зростанні часу відпалу та концентрації Sb і I у складі стекло-кристал. Порівняння дифрактограм відпалених стекло-кристал $x(As_2S_3)y(Sb_2S_3)z(SbI_3)$ з дифрактограмою полікристалічного SbSI (рис. 2, вставка) дозволяє стверджувати, що структура фази, що утворюється в скляній матриці при відпалі, відповідає структурі кристалічного сульфідостибію. Про це свідчить досить добре співпадіння положень рефлексів на дифрактограмах відпалених стекло-кристал з положенням інтенсивних ліній на дифрактограмі полікристалічного SbSI.

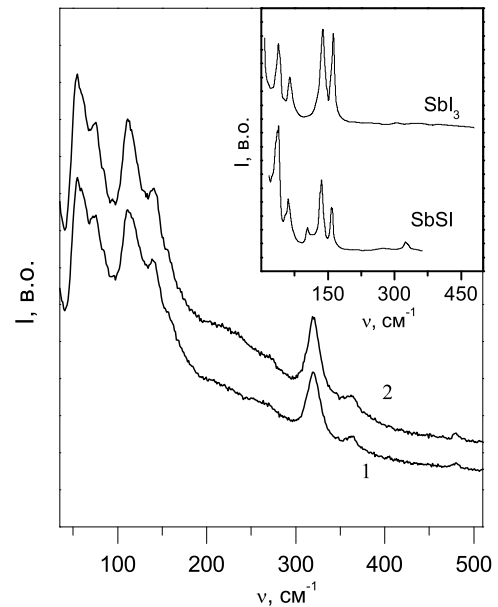


Рис. 3: Раманівські спектри відпаленого при 398 К протягом 2 год (1) і при 348 К протягом 48 год. (2) скла IV та полікристалів SbSI і SbI_3 (вставка).

Такий же висновок випливає з результатів досліджень коливних спектрів відпалених стекло-кристал $x(As_2S_3)y(Sb_2S_3)z(SbI_3)$. На рис. 3 наведені раманівські спектри відпаленого при 398 К протягом 2 год. (крива 1) і при 348 К протягом 48 год. (крива 2) скла IV. Для інших складів одержані подібні результати. На цьому ж рисунку (вставка) наведені раманівські спектри полікристалів SbSI та SbI_3 . Спектри відпаленого за різних умов скла IV містять чітко виражені смуги при 55, 72, 113, 139 і 320 cm^{-1} , слабкі смуги при 362

і 480 см^{-1} та особливості при $150, 220\text{--}230$ і 272 см^{-1} . Для інших складів раманівські спектри практично ідентичні, а різниця в положенні максимумів цих смуг складає $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Всі ці смуги (за виключенням смуг при 362 і 480 см^{-1} та особливості при $220\text{--}230\text{ см}^{-1}$) виявлені в раманівських спектрах полікристалу SbSI ($56, 108, 138, 157, 272$ і 318 см^{-1}) (рис. 3, вставка) та монокристалу SbSI, виміряних при 300 К в різних конфігураціях ($51, 66, 107, 137, 149, 319\text{ см}^{-1}$) [29, 30]. Це свідчить про те, що структура кристалічної фази, яка формується в матриці стекел системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3\text{--SbI}_3$ при їх відпалі, відповідає структурі сульфойодиду стибію.

Як уже відмічалось, смуга при 480 см^{-1} пов'язана з присутністю в матриці стекел $x(\text{As}_2\text{S}_3)y(\text{Sb}_2\text{S}_3)z(\text{SbI}_3)$ фрагментів кілець сірки. Смуга при 362 см^{-1} відповідає структурним одиницям As_4S_4 [24]. При цьому відмітимо, що у відпалених стеклах з більшим вмістом As_2S_3 її інтенсивність вища. Про наявність в структурі відпалених стекел системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3\text{--SbI}_3$ значної кількості структурних одиниць з гомополярними зв'язками As-As і S-S може свідчити присутність в раманівських спектрах особливостей при 150 та $220\text{--}230\text{ см}^{-1}$. Підтвердженням даного висновку можуть служити результати досліджень спектрів комбінаційного розсіювання світла склоподібного сульфиду миш'яку, одержаного жорстким гартуванням розплаву [24]. В спектрах даного матеріалу проявляються смуги при 220 і 231 см^{-1} , які відповідають коливанням пар атомів в структурних угрупованнях S_8 і As_4S_4 , та смуга при 150 см^{-1} , яку можна віднести до коливань ланцюжків сірки.

Цікава природа смуги при 272 см^{-1} в раманівських спектрах відпалених стекел $x(\text{As}_2\text{S}_3)y(\text{Sb}_2\text{S}_3)z(\text{SbI}_3)$ (рис. 3). Вона відсутня в раманівських спектрах кристалів і стекел As_2S_3 , α - і β - As_4S_4 , однак спостерігається в спектрах парів As_2S_3 , сублімованих кристалічних плівок As_4S_3 , плівок As_2S_3 , одержаних в дуже нерівноважних умовах наплення, та плівок As_2S_3 , наплення на підкладки з хромом [24]. Це дозволяє зробити припущення, що при структурній перебудові, яка проходить в стеклах системи

$x(\text{As}_2\text{S}_3)y(\text{Sb}_2\text{S}_3)z(\text{SbI}_3)$ при їх нагріванні чи відпалі, не виключена можливість утворення деякої кількості молекулярних груп As_4S_3 з гомополярними зв'язками As-As.

Одержані результати досліджень кривих ДТА, дифрактограм і раманівських спектрів дозволяють стверджувати, що формування потрійних ланцюжкових одиниць $\text{SbS}_{2/2}\text{I}$, характерних для кристалічного SbSI, в матриці стекел систем $\text{As}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3\text{--SbI}_3$ відбувається в результаті їх структурної релаксації при розм'якшенні, яка супроводжується розривом та перемиканням гомополярних і гетерополярних хімічних зв'язків у бінарних структурних угрупованнях, якими визначається будова стекел даної системи. При цьому, структурна перебудова супроводжується дифузією атомів на відстані порядку міжатомних.

Одночасно з формуванням нанокристалічних включень SbSI в скляній матриці відбувається і структурна перебудова самої матриці. Про це свідчать суттєві відмінності в раманівських спектрах свіжоприготованих і відпалених стекел. В спектрах відпалених стекел з'являються слабкі особливості при 150 см^{-1} і розмита особливість в ділянці $220\text{--}230\text{ см}^{-1}$ (рис. 3), а особливість при $360\text{--}370\text{ см}^{-1}$ у спектрі свіжоприготованого скла (рис. 1) трансформується у доволі виражену смугу при 362 см^{-1} (рис. 3). Як уже відмічалось, інтенсивність цієї смуги при збільшенні вмісту сульфиду арсену у складі стекел зростає. Наведені дані дозволяють припустити, що матриця відпалених стекел, в якій сформовані кристалічні включення SbSI різної розмірності, визначається в основному структурними одиницями As_4S_4 та фрагментами ланцюжків і кілець сірки. Не виключена можливість участі у формуванні структурної сітки і молекулярних груп As_4S_3 .

Висновки

Встановлено, що стекла системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3\text{--SbI}_3$ мають наногетерогенну будову. Їх матриця побудована тільки бінарними структурними угрупованнями $\text{As}(\text{Sb})_{3/2}$, містить окремі молекули AsI_3 , SbI_3 або асо-

ціати на їх основі та незначну кількість структурних фрагментів з гомополярними зв'язками As-As і S-S. Кристалізація стекол проходить у декілька етапів. При нагріванні (відпалі) стекол відбувається розрив і перемикання хімічних зв'язків в угрупованнях, які визначають їх структуру ближнього порядку, та формуванням нанокристалів сульфойодиду стибію. Змінюється при цьому і

структура скляної матриці. Вона визначається в основному структурними угрупованнями As_4S_4 , пов'язаними між собою за допомогою фрагментів ланцюжків або кілець атомів сірки. Із збільшенням температури і часу відпалу розміри кристалічних включень сульфойодиду стибію в скляній матриці зростають.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Герзанич Е.И. Сегнетоелектрики типа AV^VVC^{VII} / Е.И. Герзанич, В.М. Фридкин. – Москва: Наука, 1982. – 228 с.
- [2] Rubish V.M. Thermo-stimulated relaxation of SbSI glass matrix / V.M. Rubish // *J. Optoelectronics Advanced Mat.* – 2001. – V.3. – N 4. – P. 941–944.
- [3] Rubish V.M. Crystallization parameters of non-crystalline antimony chalcogenides / V.M. Rubish, M.V. Dobosh, P.P. Shtets *et. al.* // *J. Phys. Studies.* – 2004. – V.8. – N 2. – P. 178–182.
- [4] Rubish V.M. Investigation of glass structure in As(Sb)-S(Se)-I systems by the methods of Raman spectroscopy and X-ray diffraction / V.M. Rubish, I. Yurkin, V. Malesh *et. al.* // *Proc. SPIE.* – 1995. – V. 2648. – P. 529–536.
- [5] Рубіш В.М. Структура ближнього порядку у склах системи $Sb_2S_3-SbI_3$ / В.М. Рубіш, П.П. Штець, В.В. Рубіш, Д.Г. Семак // *Вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика.* – 2000. – Вип. 7. – С. 58–62.
- [6] Turyanitsa I.D. Raman spectra and dielectric properties of glasses of the Sb-S-I system / I.D. Turyanitsa, L.K. Vodop'yanov, V.M. Rubish *et. al.* // *J. Appl. Spectroscopy.* – 1986. – V. 44. – N 5. – P. 501–504.
- [7] Grigas J. Splitting of the XPS in ferroelectric SbSI crystals / J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas // *Ferroelectrics.* – 2003. – V. 284. – P.147–160.
- [8] Шпак А.П. Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми / А.П. Шпак, В.М. Рубіш. – Київ: ІМФ, НАНУ, 2006. – 120 с.
- [9] Rubish V.M. Obtaining and crystallization peculiarities of antimony containing chalcogenide glasses / V.M. Rubish, M.Yu. Rigan, S.M. Gasinets *et. al.* // *Ferroelectrics.* – 2008. – V. 372. – No. 1. – P. 87–92.
- [10] Рубіш В.М. Формування сегнетоелектричних включень в матриці халькогенідного скла / В.М. Рубіш, О.Г. Гуранич, Д.С. Леонов // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2005. – Т. 3. – N 4. – С. 911–920.
- [11] Рубіш В.М. Аномальна поведінка діелектричної проникності халькогенідних стекол в околі температури кристалізації / В.М. Рубіш // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології.* – 2007. – Т. 1. – С. 62–66.
- [12] Рубіш В.М. Особливості одержання і кристалізації стекол на основі сульфойодиду сурми / В.М. Рубіш // *Фіз. і хімія тв. тіла.* – 2007. – Т. 8. – N 1. – С. 41–46.

- [13] Kaynts D.I. Formation of ferroelectric nanostructures in $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glassy matrix / D.I. Kaynts, A.P. Shpak, V.M. Rubish *et. al.* // *Ferroelectrics*. – 2008. – V. 371. – N 1. – P. 28–33.
- [14] Рубіш В.М. Дослідження структури стекол системи As-Sb-S-I методом КР-спектроскопії / В.М. Рубіш, В.О. Стефанович, О.Г. Гуранич *та ін.* // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2008. – Т. 6. – N 4. – С. 1119–1127.
- [15] Рубіш В.М. Склоутворення, кристалізація і фізико-хімічні властивості сплавів в системах на основі SbSI / В.М. Рубіш, М.Ю. Риган, В.П. Перевузік *та ін.* // *Фіз. і хімія тв. тіла*. – 2009. – Т. 10. – N 4. – С. 861–866.
- [16] Shpak A.P. Optical properties and local structure of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses / A.P. Shpak, V.M. Rubish, O.A. Mykaylo *et. al.* // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2010. – V. 11. – N 2. – P. 107–113.
- [17] Barj M. Formation and structure of crystalline inclusions in As_2S_3 -SbSI and As_2Se_3 -SbSI systems glass matrices / M. Barj, O.A. Mykaylo, D.I. Kaynts *et. al.* // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2011. – V. 357. – P. 2232–2234.
- [18] Rubish V.M. Crystallization study of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films by optical method / V.M. Rubish, O.V. Kozusenok, P.P. Shtets *et. al.* // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2012. – V. 15. – N 3. – P. 294–297.
- [19] Azhniuk Yu.M. Photoinduced changes in the structure of As_2S_3 -based SbSI nanocrystal-containing composites studied by Raman spectroscopy / Yu.M. Azhniuk, P. Bhandivad, V.M. Rubish *et. al.* // *Ferroelectrics*. – 2011. – V. 416. – P. 113–118.
- [20] Azhniuk Yu.M. SbSI nanocrystal formation in As-Sb-S-I glass under laser beam / Yu.M. Azhniuk, V. Stoyka, I. Petryshynets *et. al.* // *Mat. Res. Bull.* – 2012. – V. 47. – P. 1520–1522.
- [21] Azhniuk Yu.M. Raman and AFM studies of $(As_2S_3)_{0.45}(SbSI)_{0.55}$ thin films and bulk glass / Yu.M. Azhniuk, A. Villabona, A.V. Gomonnai *et. al.* // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2014. – V. 396–397. – P. 36–40.
- [22] Рубіш В.М. Механізм формування і природа кристалічних включень в матриці стекол системи Sb_2S_3 -AsSI / В.М. Рубіш, В.М. Мар'ян, В.О. Стефанович *та ін.* // *Фіз. і хімія тв. тіла*. – 2013. – Т. 14. – N 1. – С. 70–74.
- [23] Rubish V.M. The influence of obtaining and heat treatment conditions on the structure of As_2S_3 -SbSI system / V.M. Rubish, L. Bih, O.A. Mykaylo *et. al.* // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2013. – V. 16. – No. 2. – P. 123–127.
- [24] Петров В.В. Материалы перспективных оптоэлектронных устройств / В.В. Петров, А.А. Крючин, В.М. Рубиш. – Київ: Наукова думка, 2012. – 336 с.
- [25] Koudelká L. Raman spectra and structure of As-S-I system glasses / L. Koudelká, M. Pisárčik. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1984. – V. 64. – N 1. – P. 87–94.
- [26] Ролстен Р.Ф. Иодидные металлы и иодиды металлов / Р.Ф. Ролстен. – Москва: Металлургия, 1968. – 524 с.
- [27] Rubish V.M. Thermoinduced formation of SbSI crystallites in As_2S_3 - Sb_2S_3 - SbI_3 glass matrix / V.M. Rubish, S.M. Gasynets, O.V. Gorina *et. al.* // *Abstr. V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF-V)*. – Uzhgorod, Ukraine. – 2018. – P. 86.

- [28] Рубіш В.М. Вплив умов відпалу на структуру і властивості стекол $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ та композитів на їх основі / В.М. Рубіш, С.М. Гасинець, О.В. Горіна *та ін.* // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. — 2017. — Вип. 41. — С. 68–78.
- [29] Perry C.H. The Raman spectrum of ferroelectric SbSI / C.H. Perry, D.K. Agrawal // *Solid State Communs.* — 1970. — V. 8. — P. 225–230.
- [30] Teng M.K. Optical phonon analysis in the $A^V B^VI C^{VII}$ compounds / M.K. Teng, M. Balkanski, M. Massot, M. Ziolkiewicz // *Phys. Status Solidi (b)*. — 1974. — V. 62. — P. 173–182.

Стаття надійшла до редакції 30.07.2019

В.М. Рубиш¹, С.М. Гасинець¹, А.М. Грещук², Л.И. Макар¹, О.А. Михайло¹, Р.П. Писак¹, И.М. Ризак¹, А.М. Соломон³, В.А. Юхимчук², Т.И. Ясинко¹

¹Ужгородская лаборатория материалов оптоэлектроники и фотоники Института проблем регистрации информации НАН Украины, 88000, Ужгород, ул. Замковые сходы, 4, Украина, e-mail: center.uzh@gmail.com

²Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, 03028, Киев, пр. Науки, 45, Украина

³Институт электронной физики НАН Украины, 88017, Ужгород, ул. Университетская, 21, Украина

СТРУКТУРА СТЕКОЛ И КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$

Приведены результаты микрорамановских, X-лучевых и термографических исследований свежеприготовленных и отожженных стекол в системе $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$. Установлено наногетерогенное строение стекол. Кристаллизация стекол происходит в несколько этапов. Структура фазы, которая формируется в матрице стекла в процессе кристаллизации, соответствует структуре кристаллического сульфидоидида стибия. Размеры кристаллических включений SbSI зависят от термочасовых режимов обработки стекол.

Ключевые слова: халькогалогенидные стекла, рамановские спектры, структура, кристаллизация, сегнетоэлектрики.

V.M. Rubish¹, S.M. Hasynets¹, O.M. Hreshchuk², L.I. Makar¹, O.A. Mykaylo¹, R.P. Pisak¹, I.M. Rizak¹, A.M. Solomon³, V.O. Yukhymchuk², T.I. Yasinko¹

¹Uzhhorod laboratory of optoelectronic and photonics materials of the Institute for Information Recording, NAS of Ukraine, 88000, Uzhhorod, Zamkovi Skhody Str., 4, Ukraine, e-mail: center.uzh@gmail.com

²V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 03028, Kyiv, Prospekt Nauky, 41, Ukraine

³Institute of Electronic Physics, NAS of Ukraine, 88017, Uzhhorod, Universitetskaya Str., 21, Ukraine

STRUCTURE OF GLASSES AND COMPOSITES IN $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ SYSTEM

Purpose. Composites on the basis $x(As_2S_3)y(Sb_2S_3)z(SbI_3)$ glasses are suitable for creation of ferroelectric glass-ceramics, nonlinear dielectrics, memory media, elements for infrared and nonlinear optics, various sensors. This paper

presents the results of thermal, X-ray diffraction and Raman studies of the conditions of formation and nature of crystalline inclusions in the glass matrix of the $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ system during their thermal treatment.

Methods. Differential thermal analysis (DTA), Raman and X-Ray diffraction spectroscopy. DTA curves were carried out in the temperature interval of 293–700 K. Heating rate was equal 3 K/min.

Results. Danoheterogenous structure of glasses in $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ system established on the basis of Raman spectra investigations. Their structural network is formed by only binary structural groups with heteropolar bonds ($AsS_{3/2}$, $SbS_{3/2}$, SbI_3 , AsI_3) and contains a certain amount molecular fragments with homopolar As-As and S-S bonds (As_4S_4 , S_8).

It has been established that the crystallization of glasses takes place in several stages. DTA curves of glasses recorded at 3 K/min revealed three exothermic effects. For example, for $40(As_2S_3)30(Sb_2S_3)30(SbI_3)$ glass temperatures maxima of these effects are equal 341, 398 and 530 K. The first and second effects are less pronounced due to nucleus formation and the formation of nanocrystals in glass matrix.

The structure of the phase that arises in the glass matrix at annealing (348 and 398 K) corresponds to the structure of the crystalline SbSI. The formation of triple units $SbS_{2/2}I$ occurs as a result of the glass structural relaxation during its softening, which is accompanied by breaking and switching of homopolar and heteropolar chemical bonds in the binary groups that form the structural network of glasses. This process is accompanied by the diffusion of atoms in a distances of interatomic order. The sizes of antimony sulfoiodide crystalline inclusions increase with annealing temperature and annealing time. The matrixes of the annealed $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ system glasses, in which crystalline SbSI inclusions of different dimensions are formed, are determined mainly by As_4S_4 structural groups linked together by fragments of chains or rings of sulfur atoms.

Conclusions. DTA curves, X-ray powder diffraction patterns and Raman spectra of glasses in $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ were investigated. The nanoheterogeneous structure of glasses was established. The crystallization of glasses takes place in several stages. The structure of the phase that arises in the glass matrix at annealing corresponds to the structure of crystalline antimony sulfoiodide. The sizes of SbSI crystalline inclusions are dependent on the heat treatment regimes.

Keywords: chalcogenide glasses, Raman spectra, structure, crystallization, ferroelectrics.

REFERENCES

- [1] Gerzanich, E.I., Friedkin, V.M. (1982), «Ferroelectrics $A^VB^VIC^VII$ » [«Sehnetoelektryky tyra AVBVICVII»], Moscow, Nauka, 228 p.
- [2] Rubish, V.M. (2001), «Thermo-stimulated relaxation of SbSI glass matrix», J. Optoelectronics Advanced Mat., V. 3, N 4, pp. 941–944.
- [3] Rubish, V. M., Dobosh, M. V., Shtets, P. P. *et. al.* (2004), «Crystallization parameters of non-crystalline antimony chalcogenides», J. Phys. Studies, V. 8, N 2, pp. 178–182.
- [4] Rubish, V. M., Yurkin, I., Malesh, V. *et. al.* (1995), «Investigation of glass structure in As(Sb)-S(Se)-I systems by the methods of Raman spectroscopy and X-ray diffraction», Proc. SPIE, V. 2648, pp. 529–536.
- [5] Rubish, V.M., Shtets, P.P., Rubish, V.V., Semak, D.H. (2000), «The short-order structure of glasses in $Sb_2S_3-SbI_3$ system» [«Struktura blyznoho poriadku u sklakh systemy $Sb_2S_3-SbI_3$ »], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], Iss. 7, pp. 58–62.
- [6] Turyanitsa, I. D., Vodop'yanov, L. K., Rubish, V. M. *et. al.* (1986), «Raman spectra and dielectric properties of glasses of the Sb-S-I system», J. Appl. Spectroscopy, V. 44, Iss. 5, pp. 501–504.
- [7] Grigas, J., Talik, E., Lazauskas, V. (2003), «Splitting of the XPS in ferroelectric SbSI crystals», Ferroelectrics, V. 284, pp. 147–160.

- [8] Shpak, A.P., Rubish, V.M. (2006), «Glass-formation and properties of alloys in chalcogenide systems based on arsenic and antimony» [«Skloutvorennia i vlastyvoli splaviv v khalkohenidnykh systemakh na osnovi mysh'iaku ta surmy»], Kyiv IMF, NANU, 120 p.
- [9] Rubish, V. M., Rigan, M. Yu., Gasinets, S. M. *et. al.* (2008), «Obtaining and crystallization peculiarities of antimony containing chalcogenide glasses», *Ferroelectrics*, V. 372, Iss. 1, pp. 87–92.
- [10] Rubish, V.M., Guranych, O.G., Leonov, D.S. (2005), «Formation of the ferroelectric inclusions in the matrix of chalcogenide glass» [«Formuvannia sehnetoelektrychnykh vkluchen v matrytsi khalkohenidnoho skla»], *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies* [Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohii], V. 3, N 4, pp. 911–920.
- [11] Rubish, V.M. (2007), «Anomalous behavior of dielectric permittivity of chalcogenide glasses in crystallization temperature range» [«Anomalna povedinka dielektrychnoi pronyknosti khalkohenidnykh stekol v okoli temperatury krystalizatsii»], *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, N 1, pp. 62–66.
- [12] Rubish, V.M. (2007), Peculiarities of Obtaining and Crystallization of Glasses on Basis Antimony Sulphoiodide [Osoblyvosti oderzhannia i krystalizatsii stekol na osnovi sulfoiodydu surmy], *Physics and Chemistry of Solid State* [Fiz. i khimiia tv. tila], V. 8, N 1, pp. 41–46.
- [13] Kaynts, D. I., Shpak, A. P., Rubish, V. M. *et. al.* (2008), «Formation of ferroelectric nanostructures in $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glassy matrix», *Ferroelectrics*, V. 371, Iss. 1, pp. 28–33.
- [14] Rubish, V.M., Stefanovych, V.O., Guranych, O.G. *et. al.* (2008), «Investigation of Structure of As-Sb-S-I System Glasses by Raman Spectroscopy Method» [«Doslidzhennia struktury stekol systemy As-Sb-S-I metodu KR-spektroskopii»], *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies* [Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohii], V. 6, N 4, pp. 1119–1127.
- [15] Rubish, V.M., Rigan, M., Perevuznyk, V.P. *et. al.* (2009), «Glassforming, crystallization and physical-chemical properties of alloys in systems SbSI based» [«Skloutvorennia, krystalizatsiia i fizyko-khimichni vlastyvoli splaviv v systemakh na osnovi SbSI»], *Physics and Chemistry of Solid State* [Fiz. i khimiia tv. tila], V. 10, N 4, pp. 861–866.
- [16] Shpak, A. P., Rubish, V. M., Mykaylo, O. A. *et. al.* (2010), «Optical properties and local structure of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses», *Ukr. J. Phys. Opt.*, V. 11, N 2, pp. 107–115.
- [17] Barj, M., Mykaylo, O.A., Kaynts, D.I. *et. al.* (2011), «Formation and structure of crystalline inclusions in As_2S_3 -SbSI and As_2Se_3 -SbSI systems glass matrices», *J. Non-Cryst. Solids*, V. 357, pp. 2232–2234.
- [18] Rubish, V.M., Kozusenok, O.V., Shtets, P.P. *et. al.* (2012), «Crystallization study of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films by optical method», *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.*, V. 15, N 3, pp. 294–297.
- [19] Azhniuk, Yu. M., Bhandiwad, P., Rubish, V. M. *et. al.* (2011), «Photoinduced changes in the structure of As_2S_3 -based SbSI nanocrystal-containing composites studied by Raman spectroscopy», *Ferroelectrics*, V. 416, Iss. 1, pp. 113–118.
- [20] Azhniuka, Yu.M., Stoyka, V., Petryshynets, I. *et. al.* (2012), «SbSI nanocrystal formation in As-Sb-S-I glass under laser beam», *Mat. Res. Bull.*, V. 47, Iss. 6, pp. 1520–1522.
- [21] Azhniuk, Yu.M., Villabona, A., Gomonnai, A.V. *et. al.* (2014), «Raman and AFM studies of $(As_2S_3)_{0.45}(SbSI)_{0.55}$ thin films and bulk glass», *J. Non-Cryst. Sol.*, V. 396-397, pp. 36–40.

- [22] Rubish, V.M., Marjan, V.M., Stefanovich, V.O. *et. al.* (2013), «Formation Mechanism and Nature of Crystalline Inclusions in the Matrix of Sb_2S_3 -AsSI System Glasses» [«Mekhanizm formuvannia i pryroda krystalichnykh vkluchen v matrytsi stekol systemy Sb_2S_3 -AsSI»], Physics and Chemistry of Solid State [Fiz. i khmia tv. tila], V. 14, N 1, pp. 70–74.
- [23] Rubish, V.M., Bih, L., Mykaylo, O.A. *et. al.* (2013), «The influence of obtaining and heat treatment conditions on the structure of As_2S_3 -SbSI system», Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics., V. 16, N 2, pp. 123–127.
- [24] Petrov, V.V., Kryuchyn, A.A., Rubish, V.M. (2012), «Materials promising optoelectronic devices» [«Materyaly perspektyvnykh optoelektronnykh ustroistv»], Kyev, Naukova dumka, 336 p.
- [25] Koudelká, L., Pisárčik, M. (1984), «Raman spectra and structure of As-S-I system glasses», J. Non-Cryst. Solids, V. 64, Iss. 1-2, pp. 87–94.
- [26] Rolsten, R.F. (1968), «Iodide metals and metal iodides» [«Yodidnye metally i jodydy metallov»], Moskva, Metallurgy, 524 p.
- [27] Rubish, V.M. , Gasynets, S.M. , Gorina, O.V. *et.al.* (2018), «Thermoinduced formation of SbSI crystallites in As_2S_3 - Sb_2S_3 - SbI_3 glass matrix», Abstr. V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF-V), Uzhgorod, Ukraine, p. 86.
- [28] Rubish, V.M., Gasynets, S.M., Gorina, O.V. *et. al.* (2017), «The influence of heat treatment conditions on the structure and properties of $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses and composites on their basis» [«Vplyv umov vidpalu na strukturu i vlastyvoli stekol $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ ta kompozytiv na yikh osnovi»], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics. [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], Iss. 41, pp. 68-78.
- [29] Perry, C.H., Agrawal, D.K. (1970), «The Raman spectrum of ferroelectric SbSI», Solid State Communs., V. 8, Iss. 4, pp. 225–230.
- [30] Teng, M.K., Balkanski, M. , Massot, M., Ziolkiewicz, M.K. (1974), «Optical phonon analysis in the $A^V B^{VI} C^{VII}$ compounds», Phys. Status Solidi (b), V. 62, Iss. 1, pp. 173–182.