

УДК 004.08;353. 3; 539.213;541.67;548.3

**О. М. Грещук¹, М. О. Дуркот², А. І. Макар², С. І. Мудрий³,
В. М. Рубіш², І. І. Трикур⁴, І. І. Штаблавий³,
І. М. Юркін⁴, В. О. Юхимчук¹**

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
Проспект Науки, 41, 03028 Київ, Україна

²Інститут проблем реєстрації інформації НАН України
вул. Замкові сходи, 4-а, 88000 Ужгород, Україна
center.uzh@gmail.com

³Львівський національний університет ім. І. Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

⁴Ужгородський національний університет
пл. Народна, 3, 88000, Ужгород, Україна

Структурні та морфологічні властивості відпалених плівок системи $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$

Методами раманівської спектроскопії і скануючої електронної мікроскопії досліджено структуру та морфологію поверхні закристалізованих плівок системи $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$. Встановлено, що структура фази, яка сформувалася в матриці плівок при їхньому відпалі, відповідає структурі полікристалічного SbI_3 . Кристалічні включення мають форму пластин, характерну для цих полікристалів.

Ключові слова: халькогенідні плівки, раманівська спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, структура, морфологія поверхні.

Вступ

Дослідження стекол системи As_2S_3-SbSI методами X-променевої дифрактометрії, раманівської спектроскопії та енергодисперсійної рентгено-флуоресцентної спектроскопії показали, що в умовах неперервного нагрівання, ізотермічного відпалу або лазерного опромінення відбувається їхня кристалізація, яка супроводжується формуванням у їхній аморфній матриці голкоподібних кристалічних включень сульфойодиду сурми ($SbSI$), наділених сегнетоелектричними властивостями [1–6]. Структура кристалу $SbSI$ визначається подвійними ланцюжками $[(SbSI)_\infty]_2$, які зв'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса. Два ланцюжки, які утворюють подвійний ланцюжок, мають гвинтову вісь симетрії і з'єднані короткими та міцними зв'язками $Sb-S$, тобто стибій одного із них наближений до сірки, яка належить другому

© О. М. Грещук, М. О. Дуркот, А. І. Макар, С. І. Мудрий, В. М. Рубіш,
І. І. Трикур, І. І. Штаблавий, І. М. Юркін, В. О. Юхимчук

ланцюжку [7, 8]. При цьому сили зв'язків між атомами, як і їхні заряди, різні в різних площинах. Подвійний ланцюжок формується багатьма елементарними комірками, які складаються з 12 атомів. Відповідно, спрощена комірка містить шість атомів (дві молекули SbSI). Всередині ланцюжків хімічний зв'язок має іонно-ковалентний характер.

Розмір кристалічних включень сульфойодиду сурми, які формуються в аморфній матриці стекол системи As_2S_3-SbSI , значною мірою визначається режимами відпалу (температура і час відпалу) та лазерного опромінення (густина потужності лазерного випромінювання та час опромінення). Зауважимо, що формування нанота мікророзмірних включень сульфойодиду сурми в аморфній матриці стекол системи As_2S_3-SbSI супроводжується аномаліями на температурних залежностях діелектричних (ϵ і $tg\delta$) та оптичних характеристик даних матеріалів [9–13].

У роботах [3, 14–16] було встановлено, що кристалічні включення SbSI різної розмірності проявляються і у відпалених стеклах інших систем, до хімічного складу яких входять сурма, сірка та йод (системи As_2S_3-SbSI [3], GeS_2-SbSI [14], Sb_2S_3-AsSI [15], $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ [16]).

Дослідження методами раманівської спектроскопії та атомно-силової мікроскопії показали [17, 18], що кристалічні включення сульфойодиду сурми формуються і в аморфних плівках системи As_2S_3-SbSI . Голки SbSI проростають перпендикулярно до площини підкладки у випадку термокристалізації [17]. Як і для стекол даної системи, розміри таких включень залежать від режимів термообробки. Кристалізація плівок супроводжується різким зменшенням оптичного пропускання [17, 19].

Як уже відмічалось, при відпалі стекол системи $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ у їхній матриці, побудованій в основному бінарними структурними угрупованнями $As(Sb)S_{3/2}$, AsI_3 і SbI_3 , формуються кристалічні включення сульфойодиду сурми [16]. Відповідно, можна було припустити, що такі ж включення (SbSI) будуть виявлені і в структурній сітці відпалених плівок даної системи. У зв'язку з цим, метою даної роботи було дослідження структури та морфології поверхні відпалених плівок $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_y(SbI_3)_z$ методами раманівської спектроскопії і скануючої електронної мікроскопії.

Методика експерименту

Стекла $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_y(SbI_3)_z$ ($x = 45, 40, 35$ і 30 ; $y = 27,5, 30, 32,5$ і 35 ; $z = 27,5, 30, 32,5$ і 35) готувалися методом вакуумного плавлення ($\sim 0,01$ Па) відповідних сумішей As_2S_3 , Sb_2S_3 і SbI_3 . Маса наважок складала 5–10 г. Температурні режими синтезу та охолодження як окремих бінарних компонентів As_2S_3 , Sb_2S_3 і SbI_3 , так і стекол системи $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$ наведено в [16].

Тонкі плівки $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_y(SbI_3)_z$ товщиною ~ 500 нм одержували методом термічного випаровування стекол відповідних складів із квазізамкнених ефузійних комірок на невідігрівані скляні підкладки. Відпал плівок проводився за температури 398 К протягом 1 год.

Раманівські спектри збуджували випромінюванням твердотільних лазерів з довжинами хвиль 532 та 671 нм і реєстрували за допомогою однокаскадного спектрометра MDR-23, оснащеного охолоджуваним (-80 °C) детектором CCD (Andor

iDus 420, Великобританія). З метою запобігання термоіндукованій модифікації зразків у процесі їхнього дослідження, густина потужності лазерного випромінювання на зразках була меншою за 10^3 Вт/см². Спектральна роздільна здатність спектрометра була визначена за шириною фонної смуги від кремнієвої монокристалічної підкладки і не перевищувала $2,5$ см⁻¹. Частотне положення фонної смуги від Si ($521,0$ см⁻¹) було використано як еталон для визначення частотного положення інших раманівських смуг.

Для аналізу поверхні плівок була використана польова емісія скануючого електронного мікроскопу Hitachi S-4100 у режимі вторинних електронів. Сканування поверхні зразків проводилося за допомогою електронного променя при прискорювальній напрузі 10 кВ і струмі 10 мкА з просторовим розділенням 10 нм у режимі вторинних електронів.

Результати та їхнє обговорення

На рис. 1 і 2 наведено раманівські спектри, типові для всіх досліджених зразків, закристалізованих плівок $(As_2S_3)_{40}(Sb_2S_3)_{30}(SbI_3)_{30}$ та $(As_2S_3)_{30}(Sb_2S_3)_{35}(SbI_3)_{35}$. Спектри плівки $(As_2S_3)_{40}(Sb_2S_3)_{30}(SbI_3)_{30}$, що зареєстровані при збудженні лазерним випромінюванням з $\lambda_{зб.} = 532$ нм, містять чітко виражені смуги при $44, 63,8, 135,7$ і $157,7$ см⁻¹, та слабо виражені особливості при $197,3, 325$ і 356 см⁻¹. У раманівських спектрах цієї ж плівки, зареєстрованих при $\lambda_{зб.} = 671$ нм, виявлені смуги при $63,7, 137,5, 159,6$ і слабкі особливості при $195,6, 216, 321$ і 361 см⁻¹. Як видно з рис. 1, різниця в положеннях основних смуг коливних спектрів плівки $(As_2S_3)_{40}(Sb_2S_3)_{30}(SbI_3)_{30}$, що зареєстровані при різних $\lambda_{зб.}$, не перевищує 5 см⁻¹. Не більше 7 см⁻¹ складає різниця в положенні основних смуг і для інших досліджених складів плівок. Наприклад, у раманівському спектрі закристалізованої плівки $(As_2S_3)_{30}(Sb_2S_3)_{35}(SbI_3)_{35}$ інтенсивні смуги знаходяться при $60,3, 132,8$ і $154,9$ см⁻¹, а слабкі особливості — при $190, 209, 322$ і 354 см⁻¹. Для деяких складів плівок виявлені особливості при $\sim 285, 427$ і $487,7$ см⁻¹.

У роботі [1] для в'яснення природи фази, яка формується у структурній сітці стеклої системи As_2S_3-SbSI при їхньому відпалі, досліджені як раманівські спектри закристалізованих стеклої даної системи, так і раманівські спектри полікристалічних $SbSI$ та SbI_3 . У спектрі сульфойодиду сурми були виявлені інтенсивні смуги при $318, 157, 138$ і 108 см⁻¹ і ряд фонних смуг у ділянці частот <100 см⁻¹. У раманівському спектрі полікристалічного SbI_3 були виявлені інтенсивні смуги при 157 і 137 см⁻¹ та ряд яскраво виражених смуг у ділянці $\nu < 100$ см⁻¹. При цьому варто відзначити, що положення смуг у ділянці <100 см⁻¹ для полікристалічних $SbSI$ і SbI_3 досить добре узгоджуються з літературними даними. Згідно [20, 21] в раманівських спектрах полікристалів і монокристалів $SbSI$, виміряних при кімнатній температурі в різних конфігураціях, виявлені смуги при $56, 108, 138, 155,7, 272$ і 318 см⁻¹ та $51, 66, 107, 137, 149$ і 319 см⁻¹, відповідно. Деякий незбіг у положенні коливних смуг у раманівських спектрах полі- і монокристалів сульфойодиду сурми обумовлені відмінностями в технологічних умовах вирощування та різним обладнанням при дослідженні спектрів зазначених об'єктів.

З даних, які наведено на рис. 1 і 2 видно, що досить інтенсивні смуги в околі 108 і 318 см⁻¹, виявлені в раманівських спектрах полікристалів і монокристалів $SbSI$ [1, 20, 21] та закристалізованих стеклої і плівок систем As_2S_3-SbSI та $As_2S_3-Sb_2S_3-$

SbI_3 [1–5, 16, 18], відсутні. Інші інтенсивні смуги в раманівських спектрах відпалених плівок $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_y(SbI_3)_z$, досить добре співпадають з положенням чітко виражених смуг у раманівських спектрах полікристалічного SbI_3 . У зв'язку з цим, одержані результати дозволяють нам зробити висновок, що структура фази, яка формується в результаті відпалу аморфних плівок $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_y(SbI_3)_z$ відповідає структурі полікристалічного SbI_3 . Відзначимо, що SbI_3 утворює шаруваті (двовимірні) кристали тетраедричної сингонії (ромбоєдрична решітка) [22]. Наявність слабких особливостей у ділянці спектра $321\text{--}328\text{ см}^{-1}$ не виключає можливості утворення незначної кількості структурних угруповань $SbSI$, оскільки їхнє положення знаходиться близько до положення коливних смуг ($318\text{--}319\text{ см}^{-1}$) у спектрах монокристалів і полікристалів сульфойодиду сурми. Однак, більш ймовірно, що слабкі особливості в ділянці спектра $321\text{--}328\text{ см}^{-1}$ обумовлені коливаннями пар атомів у змішаних структурних угрупованнях $As(Sb)S_3$, зв'язаних між собою атомами сірки. На користь даного припущення свідчать результати досліджень раманівських спектрів стекел та аморфних плівок системи $As_2S_3\text{--}Sb_2S_3$. У [23, 24] було встановлено, що введення Sb_2S_3 до As_2S_3 призводить до зміщення основної смуги (343 см^{-1}) в раманівському спектрі скла і аморфної плівки As_2S_3 в короткохвильову ділянку (наприклад, для скла $(As_2S_3)_{70}(Sb_2S_3)_{30}$ положення основної смуги знаходиться при 318 см^{-1}). Інші слабкі смуги в спектрах відпалених плівок $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_y(SbI_3)_z$ можуть бути пов'язані з присутністю в їхній матриці незначної кількості структурних фрагментів As_4S_4 , S_n , As_4S_3 , S_8 . На користь даного висновку свідчать результати порівняння положень цих слабких особливостей у раманівських спектрах досліджених плівок з положенням коливних смуг у спектрах стекел і плівок As_2S_3 та $(As_2S_3)_{100-x}(Sb_2S_3)_x$ [23–25].

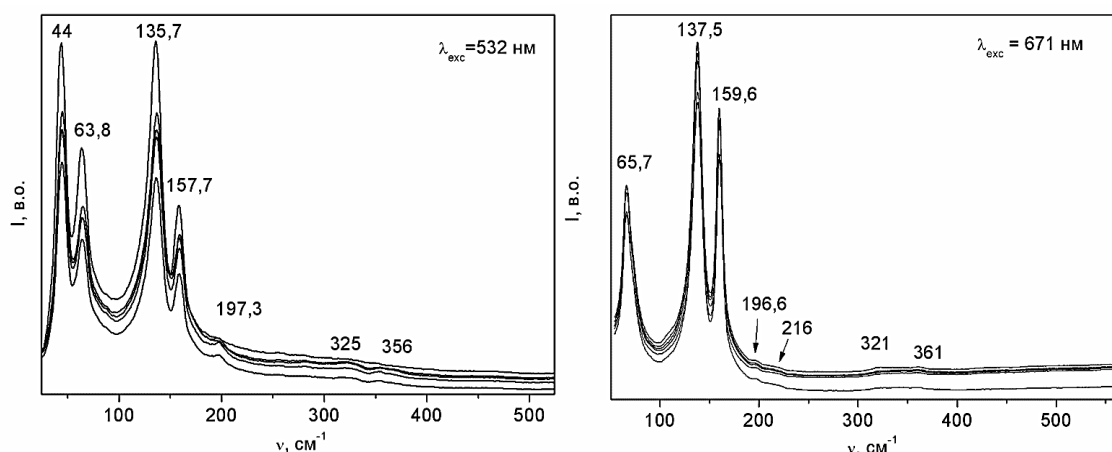


Рис. 1. Раманівські спектри різних ділянок закристалізованої плівки $(As_2S_3)_{40}(Sb_2S_3)_{30}(SbI_3)_{30}$, зареєстровані при $\lambda_{\text{вб.}} = 532$ і 671 нм

Таким чином, на основі раманівських досліджень відпалених плівок системи $As_2S_3\text{--}Sb_2S_3\text{--}SbI_3$ зроблено висновок, що в їхній структурній сітці сформувалися кристалічні включення SbI_3 .

Результати досліджень морфології поверхні відпалених плівок вказаної системи методом скануючої електронної мікроскопії підтверджують його формування

кристалічних включень. СЕМ-зображення поверхонь закристалізованих плівок $(As_2S_3)_{40}(Sb_2S_3)_{30}(SbI_3)_{30}$ та $(As_2S_3)_{35}(Sb_2S_3)_{32.5}(SbI_3)_{32.5}$, типові для всіх досліджених плівок $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_y(SbI_3)_z$, наведено на рис. 3 та 4. Кратність збільшення наведено на зображеннях. Видно, що форма кристалічних включень, які сформувалися на поверхні відпалених плівок даної системи суттєво відрізняється від форми включень, одержаних методом атомно-силової мікроскопії у відпалених плівках системи As_2S_3-SbSI [17]. Нагадаємо, що при відпалі аморфних плівок системи As_2S_3-SbSI на їхній поверхні формуються голкоподібні кристалічні включення сульфойодиду сурми [17]. З рис. 3 та 4 чітко видно, що кристалічні включення, які сформувалися на поверхні відпалених плівок $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_y(SbI_3)_z$ мають форму пластин (двовимірні структури), які є характерними для полікристалів SbI_3 .

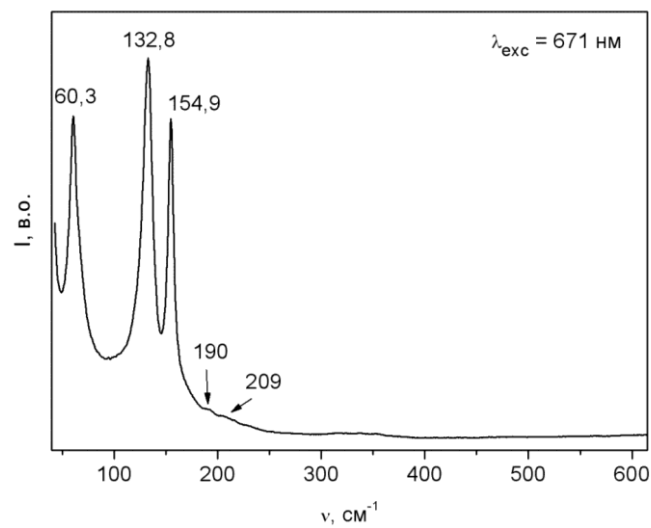


Рис. 2. Раманівський спектр різних ділянок закристалізованої плівки $(As_2S_3)_{30}(Sb_2S_3)_{35}(SbI_3)_{35}$, зареєстрований при $\lambda_{\text{exc}} = 671$ нм (на вставці наведено раманівські спектри полікристалічних SbI_3 та $SbSI$)

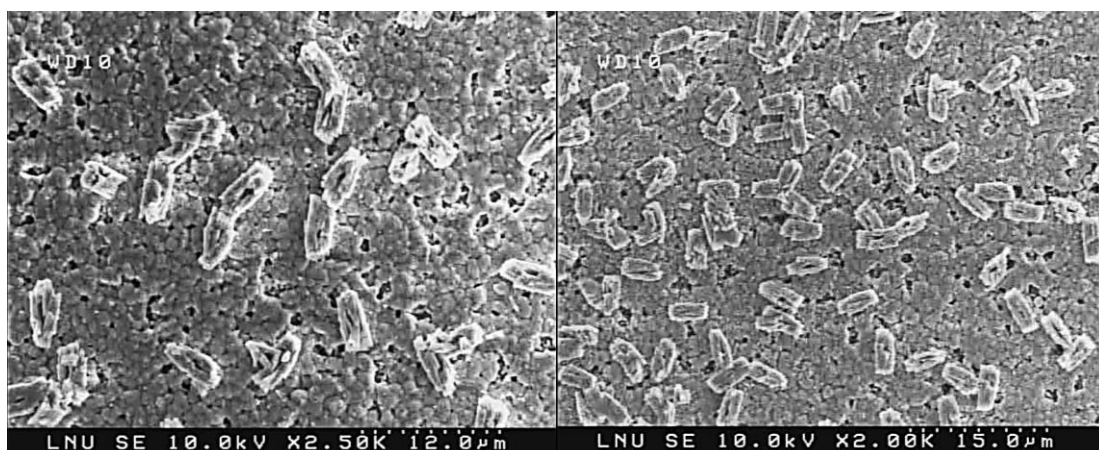


Рис. 3. СЕМ-зображення різних ділянок поверхні закристалізованої плівки $(As_2S_3)_{40}(Sb_2S_3)_{30}(SbI_3)_{30}$

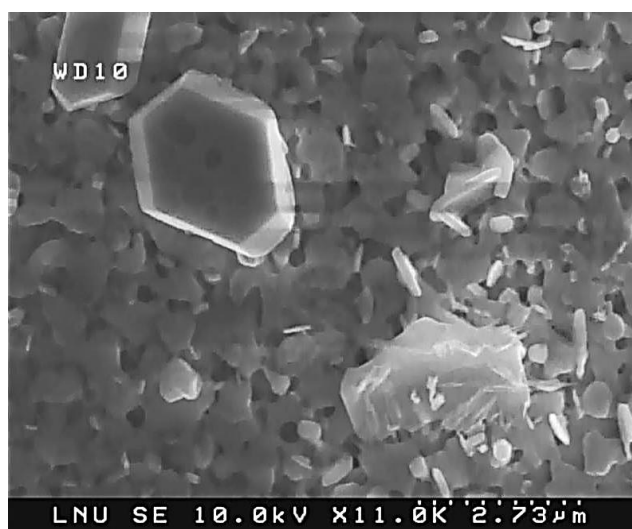


Рис. 4. СЕМ-зображення різних ділянок поверхні закристалізованої плівки $(As_2S_3)_{35}(Sb_2S_3)_{32.5}(SbI_3)_{32.5}$

Висновки

На основі аналізу положень та інтенсивностей основних коливних смуг раманівських спектрів і СЕМ-зображень поверхонь відпалених плівок системи As_2S_3 - Sb_2S_3 - SbI_3 встановлено, що в їхній матриці в основному сформовані кристалічні включення SbI_3 , які мають шарувату (двовимірну) структуру. Інші слабкі особливості в спектрах відпалених плівок пов'язані з присутністю в матриці структурних фрагментів $As(Sb)S_3$, As_4S_4 , As_4S_3 , S_n і S_8 .

1. Рубіш В.М., Стефанович В.О., Гураніч О.Г., Горіна О.В., Рубіш В.В. Дослідження структури стекол системи As-Sb-S-I методом КР-спектроскопії. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2008. Т. 6, № 4. С. 1119–1127.
2. Kaynts D.I., Shpak A.P., Rubish V.M., Mykaylo O.A., Guranich O.G., Shtets P.P., Guranich P.P. Formation of ferroelectric nanostructures in $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glassy matrix. *Ferroelectrics*. 2008. Vol. 371(1). P. 28–33.
3. Barj M., Mykaylo O.A., Kaynts D.I., Gorina O.G., Guranich O.G., Rubish V.M. Formation and structure of crystalline inclusions in As_2S_3 -SbSI and As_2Se_3 -SbSI systems glass matrices. *J. Non-Cryst. Solids*. 2011. Vol. 357. P. 2232–2234.
4. Azhniuk Yu.M., Bhandivad P., Rubish V.M., Guranich P.P., Guranich O.G., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Photoinduced changes in the structure of As_2S_3 — based SbSI nanocrystal-containing composites studied by Raman. *Ferroelectrics*. 2011. Vol. 416. P. 113–118.
5. Azhniuk Yu.M., Stoyka V., Petryshynets I., Rubish V.M., Guranich O.G., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. SbSI nanocrystal formation in As-Sb-S-I glass under laser beam. *Mat. Res. Bull.* 2012. Vol. 47. P. 1520–1522.
6. Rubish V.M., Bih L., Mykaylo O.A., Gorina O.V., Maryan V.M., Gasinets S.M., Solomon A.M., Lazor P., Kostyukevych S.O. The influence of obtaining and heat treatment conditions on the structure of As_2S_3 -SbSI system. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2013. Vol. 16(2). P. 123–127.
7. Grigas J., Talik E., Lasauskas V. Splitting of the XPS in ferroelectric SbSI crystals. *Ferroelectrics*. 2003. Vol. 284. P.147–160.

8. Lasauskas V., Nelkinas V., Grigas J., Talik E., Gavryushin V. Electronic structure of valence band of ferroelectric SbSI crystals. *Lithuanian J. of Physics*. 2006. Vol. 46(2). P. 205–210.
9. Рубіш В.М., Гуранич О.Г., Леонов Д.С. Формування сегнетоелектричних включень в матриці халькогенідного скла. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2005. Т. 3, № 4. С. 911–920.
10. Рубіш В.М. Аномальна поведінка діелектричної проникності халькогенідних стекел в околі температури кристалізації. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2007. Т. 1. С. 62–66.
11. Rubish V.M., Rigan M.Yu., Gasynets S.M., Gorina O.V., Kaynts A.I., Tovt V.V. Obtaining and crystallization peculiarities of antimony containing chalcogenide glasses. *Ferroelectrics*. 2008. Vol. 372(1). P. 87–92.
12. Рубіш В.М., Риган М.Ю., Перевузнник В.П., Горіна О.В., Товт В.В., Гасинець С.М. Склоутворення, кристалізація і фізико-хімічні властивості сплавів в системах на основі SbSI. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10(4). С. 861–866.
13. Shpak A.P., Rubish V.M., Mykaylo O.A., Kaynts D.I., Guranich O.G., Rosul R.R.. Optical properties and local structure of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2010. Vol. 11(2). P. 107–113.
14. Rubish V.M., Stefanovich V.O., Maryan V.M., Mykaylo O.A., Shtets P.P., Kaynts D.I., Yurkin I.M. Raman spectroscopies and X-ray diffraction studies of $(GeS_2)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses and composites on their basis. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2014. Vol. 17(1). P. 61–66.
15. Рубіш В.М., Мар'ян В.М., Стефанович В.О., Ясінко Т.І., Риган М.Ю., Гуранич О.Г., Товт В.В., Штець П.П. Механізм формування і природа кристалічних включень в матриці стекел системи Sb_2S_3-AsSI . *Фіз. і хімія тв. тіла*. 2013. Т. 14, № 1. С. 70–74.
16. Рубіш В.М., Гасинець С.М., Грещук О.М., Макар Л.І., Микайло О.А., Пісак Р.П., Різак І.М., Соломон А.М., Юхимчук В.О., Ясінко Т.І. Структура стекел і композитів в системі $As_2S_3-Sb_2S_3-SbI_3$. *Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика*. 2019. Вип. 45. С. 31–43.
17. Дуркот М.О., Ясінко Т.І. Термокристалізація аморфних плівок системи As-Sb-S-I. *Ресстрація, зберігання і обробка даних: зб. наук. праць за матеріалами Щорічної підсумкової наукової конференції*. Київ: ІПРІ НАН України. 2014. С. 45–48.
18. Azhniuk Yu.M., Villabona A., Gomonnai A.V., Rubish V.M., Marjan V.M., Gomonnai O.O., Zahn D.R.T. Raman and AFM studies of $(As_2S_3)_{0.45}(SbSI)_{0.55}$ thin films and bulk glass. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. Vol. 396–397. P. 36–40.
19. Rubish V.M., Kozusenok O.V., Shtets P.P., Marjan V.M., Gera E.V., Tarnaj A.A. Crystallization study of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films by optical method. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2012. Vol. 15(3). P. 294–297.
20. Perry C.H., Agrawal D.K. The Raman spectrum of ferroelectric SbSI. *Solid State Commun.* 1970. Vol. 8, Iss. 4. P. 225–230.
21. Teng M.K., Balkanski M., Massot M., Ziolkiewicz M.K. Optical phonon analysis in the compounds. *Phys. Status Solidi (b)*. 1974. Vol. 62, Iss. 1. P. 173–182.
22. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-23281>
23. Петров В.В., Крючин А.А., Рубіш В.М. Матеріали перспективних оптоелектронних уст-ройств. Київ: Наук. думка, 2012. 336 с.
24. Рубіш В.М., Дуркот М.О., Крючин А.А., Макар Л.І., Микайло О.О., Поп М.М., Ясінко Т.І., Голомб Р.М., Костюкевич С.О., Костюкевич К.В., Шепелявий П.Є. Вплив лазерного випромінювання на структуру та оптичні властивості аморфних плівок системи миш'як-сурма-сірка. *Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика*. 2019. В. 46. С. 7–21.
25. Yukhymchuk V.O., Rubish V.M., Dzhagan V.M., Hreshchuk O.M., Isaieva O.F., Mazur N.V., Durkot M.O., Kryuchyn A.A., Kyrylenko V.K., Novichenko V.M., Kremenysky V.V., Maksimenko Z.V., Valakh M.Ya. Surface-enhanced Raman scattering of As_2S_3 and Se thin films formed on Au nanostructures. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2023. Vol. 26(1). P. 49–58.

Надійшла до редакції 21.09.2023