

В.М. Рубіш¹, О.Г. Гуранич¹, О.В. Горіна¹, С.М. Гасинець¹, А.М. Соломон²,
П.П. Гуранич³, В.П. Перевузнник¹

Діелектричні властивості стекел і композитів (As₂Se₃)_{100-x}(SbSeI)_x

¹Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації ІПРІ НАН України,
вул. Замкові сходи 4, м. Ужгород 88000, center.uzh@gmail.com

²Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська 2, м. Ужгород, 88000

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

Приведені результати досліджень діелектричних властивостей і структури стекел (As₂Se₃)_{100-x}(SbSeI)_x (x = 70, 80, 90) та їх змін при термічній обробці. Кристалізація стекел супроводжується різким зростанням діелектричних параметрів. Структура фази, яка виникає в скляній матриці під час кристалізації, відповідає структурі кристалічного селеноїодиду сурми. Обговорюється вплив температури і часу відпалу на структуру і діелектричні параметри одержаних сегнетоєталів.

Ключові слова: халькогенідні стекла, діелектричні властивості, сегнетоелектрики, кристалізація, структура.

Стаття постуила до редакції 01.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Інтерес до вивчення стекел на основі SbSI та SbSeI викликаний можливістю створення нових функціональних матеріалів для використання в якості елементів опто-, нано- і мікроелектроніки, сенсоріки, систем запису і збереження інформації. Сульфойодид (SbSI) і селеноїодид (SbSeI) сурми є найбільш яскравими представниками класу сегнетоелектриків-напівпровідників A^VB^{VI}C^{VII} [1, 2]. Вони володіють набором унікальних діелектричних, оптичних, піро-, п'єзо- і фотоелектричних властивостей і можуть використовуватися як базовий матеріал для виготовлення нелінійних діелектриків, сегнетокераміки різноманітного призначення, детекторів різних фізичних величин, елементів сегнетоелектричної пам'яті [3-7].

В [8-13] було показано, що в матриці склоподібного SbSI та стекел систем As₂S₃-SbSI та As₃Se₃-SbSI в умовах неперервного нагрівання, ізотермічного відпалу або лазерного опромінення формуються сегнетоелектричні кристалічні включення сульфойодиду сурми. Кристалізація стекел супроводжується різкою зміною діелектричних і оптичних параметрів [8, 9, 14-16]. Розмірами кристалічних включень, а, відповідно, і фізичними характеристиками одержаних композитів можна керувати варіацією термочасових режимів відпалу та умов експонування (потужність лазерного випромінювання та час опромінення).

На відміну від скла SbSI, одержаного в невеликій кількості в режимі жорсткого гартування [8, 15], склоподібний SbSeI на даний час синтезувати не вдалося. Він знаходиться за областю склоутворення, яка має острівковий характер і локалізована на квазібінарному розрізі Sb₂Se₃-SbI₃ [17]. Відсутня інформація і про дослідження інших халькогенідних стекел на основі SbSeI.

В даній роботі наведені результати досліджень впливу термочасових режимів обробки на діелектричні властивості та структуру стекел і композитів в системі As₂Se₃-SbSeI.

I. Експериментальна частина

Стекла (As₂Se₃)_{100-x}(SbSeI)_x (x = 70, 80, 90) готувались методом вакуумного плавлення (~ 0,01 Па) відповідних сумішей As₂Se₃ і SbSeI, попередньо синтезованих з високочистих елементарних компонентів. При одержанні як бінарної, так і потрібної сполук використовувалось ступінчасте підвищення температури до температур гомогенізації. Розплави періодично перемішували. As₂Se₃ отримано у вигляді скла охолодженням гомогенізованого протягом 48 год. розплаву від 800 К на повітрі. Полікристалічний SbSeI отримано охолодженням гомогенізованого протягом 72 год. розплаву від 950 К у режимі виключеної печі. Температури гомогенізації розплавів

$(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$ складали 850 - 890 К, а час гомогенізації – 36 год. Маса наважок складала 5 г. Охолодження розплавів проводили у холодній (273 К) воді.

Вимірювання діелектричної проникності ϵ і тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta$ проводились в автоматизованому режимі на частоті 1 МГц у вимірювальному полі 0,1 В/см з використанням

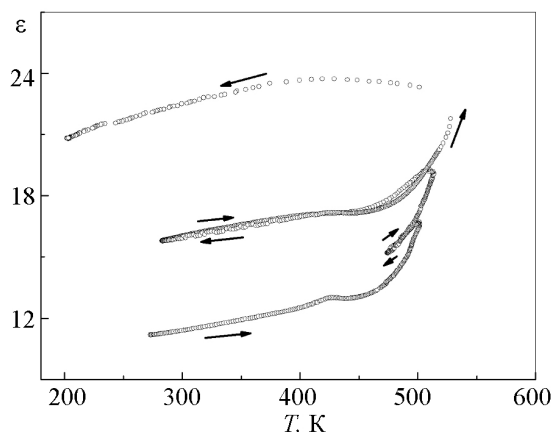


Рис. 1. Температурна залежність ϵ скла $(As_2Se_3)_{30}(SbSeI)_{70}$.

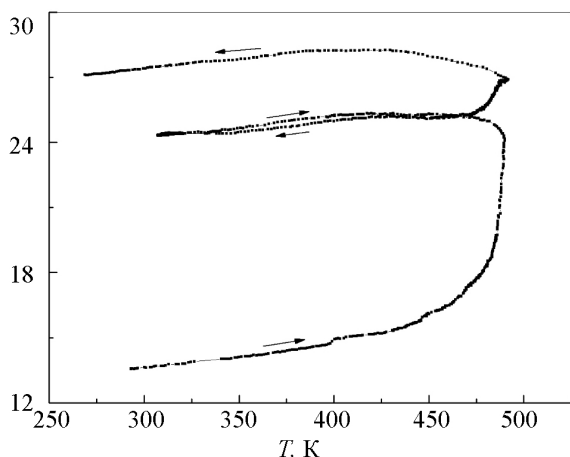


Рис. 2. Температурна залежність ϵ скла $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$.

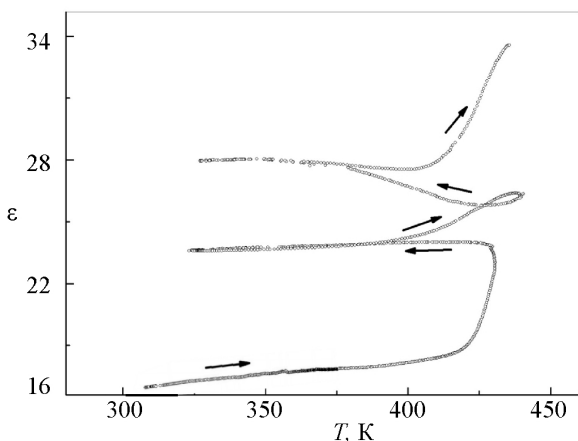


Рис. 3. Температурна залежність ϵ скла $(As_2Se_3)_{10}(SbSeI)_{90}$.

мосту змінного струму Е7-12. Дослідження залежностей $\epsilon(T)$ і $tg\delta(T)$ проводились в інтервалі температур 200 - 550 К при швидкості нагрівання 10 К/хв. Точність визначення ϵ і $tg\delta$ складала 3 і 10 %, відповідно.

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

II. Результати і їх обговорення

Температурні залежності ϵ і $tg\delta$ свіжоприготованих стекел $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ наведені на рис. 1 - 4. Залежності $tg\delta(T)$ для стекел з $x = 70$ і 90 подібні температурній залежності $tg\delta$ скла з $x = 80$ (рис. 4). З ростом вмісту SbSeI у складі стекел ϵ зростає (від 11,3 для скла з $x = 70$ до 16,3 для скла з $x = 90$). При підвищенні температури до $T \approx 400$ К діелектрична проникність і $tg\delta$ змінюються відносно слабо. При повторенні циклів нагрівання-охолодження в ділянці температур 273 - 400 К характер залежностей $\epsilon(T)$ і $tg\delta(T)$ не змінюється, що свідчить про відсутність структурної перебудови в одержаних матеріалах. Дослідження дифрактограм свіжоприготованих стекел системи As_2Se_3 -SbSeI показали (рис. 5, криві 2 і 4 та рис. 6, крива 3), що одержані матеріали є рентгеноаморфними. Не виявлено кристалічних включень у стеклах і при спостереженні у поляризаційний мікроскоп.

В ділянці температур вище 400 К (ці температури відповідають температурам розм'якшення T_g стекел відповідних складів) на залежностях $\epsilon(T)$ і $tg\delta(T)$ спостерігаються аномалії, обумовлені структурною релаксацією скла. Кристалізація стекел супроводжується різким зростанням ϵ і $tg\delta$.

Виникнення кристалічної фази в матриці стекел підтверджується даними мікроструктурного аналізу. При спостереженні у поляризаційному мікроскопі в стеклах $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$, нагрітих вище температури кристалізації T_c відповідних складів, виявлені голкоподібні мікрокристалічні включення,

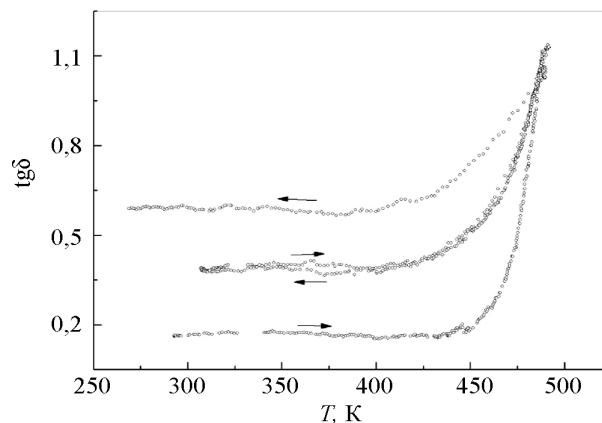


Рис. 4. Температурна залежність $tg\delta$ скла $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$.

розміри яких збільшуються при підвищенні

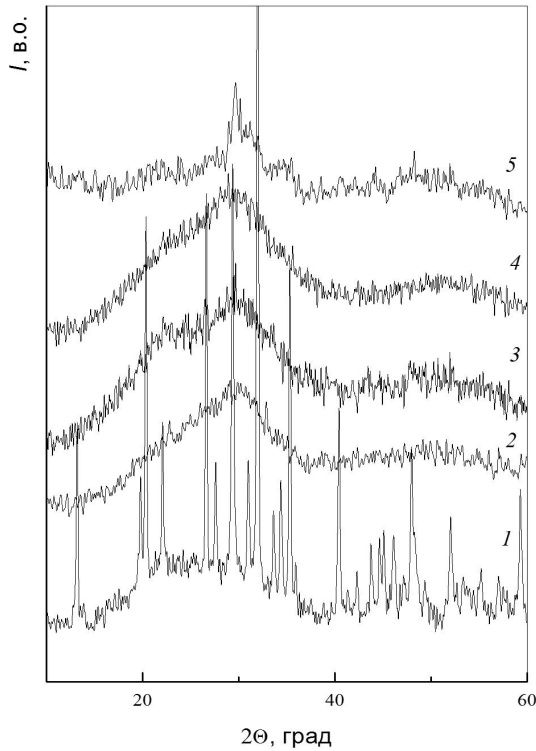


Рис. 5. Дифрактограми полікристалічного SbSeI (1) свіжоприготованих (2, 4) і відпалених (3, 5) протягом 1 год. при 423 К стекел $(As_2Se_3)_{30}(SbSeI)_{70}$ (2, 3) та $(As_2Se_3)_{10}(SbSeI)_{90}$ (4, 5).

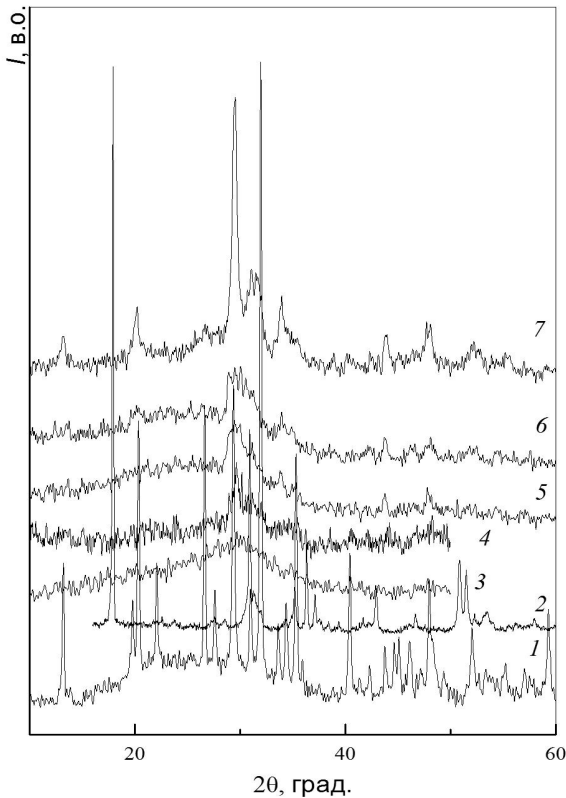


Рис. 6. Дифрактограми полікристалічних SbSeI (1) та As_2Se_3 (2), свіжоприготованого (3) та відпалених (4-7) стекел $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$. Температура T_g і час τ_g відпалу: 4 – 423 К, 1 год.; 5 – 423 К, 5 год.; 6 – 423 К, 7 год.; 7 – 483 К, 0.1 год.

температури і часу відпалу. Такий же габітус мають і кристали SbSeI [1].

Для виявлення природи фази, яка виникає в матриці стекел $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$ при нагріванні до температур з інтервалу T_g-T_c , проведені рентгеноструктурні дослідження відпалених зразків. На рис. 5 (криві 3 і 5) та 6 (криві 4-6) наведені дифрактограми відпалених протягом 1, 5 і 7 год. при 423 К стекел всіх вивчених складів, а на рис.6 (крива 7) ще і дифрактограма скла $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$, нагрітого в неперервному режимі до 483 К і витриманого при цій температурі протягом 0,1 год. На цих же рисунках наведені дифрактограми полікристалічних SbSeI (криві 1) та As_2Se_3 (рис. 6, крива 2). Видно, що положення рефлексів на дифрактограмах відпалених стекел досить добре співпадають з положенням інтенсивних ліній на дифрактограмі полікристалічного SbSeI, а лінії, характерні для полікристалічного As_2Se_3 (рис. 6, крива 2), на дифрактограмах закристалізованих стекел не проявляються. Це свідчить про те, що структура фази, яка виникає в матриці стекел $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$ при неперервному нагріванні або низькотемпературному ізотермічному відпалі ($T < T_c$) відповідає структурі кристалічного селенодиду сурми.

Згідно [1, 18-20], структура кристалу SbSeI визначається подвійними ланцюжками $[(SbSeI)_\infty]_2$, 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-Se, тобто Sb одного з них наближений до Se, який належить другому ланцюжку. При цьому сили зв'язків між атомами, як і їх заряди, різні у різних площинах. Подвійний ланцюжок формується багатьма елементарними комірками, які складаються з 12 атомів. Відповідно, спрощена комірка містить 6 атомів (дві молекули SbSeI). Всередині ланцюжків хімічний зв'язок має іонно-ковалентний характер.

Дослідження структури стекел системи Sb-Se-I методом ІЧ-спектроскопії показали [17], що взаємне розміщення атомів в матриці стекел інакше, ніж в кристалічному SbSeI. Потрійних ланцюжкових угруповань $SbSe_{2/2}I$, які є основними елементами структури кристалів селенодиду сурми, в структурній сітці стекел даної системи не було виявлено. Це дозволило авторам роботи [17] зробити висновок, що матриця стекел системи Sb-Se-I побудована ковалентно пов'язаними тригональними структурними одиницями $SbSe_{3/2}$ і містить молекули SbI_3 або асоціати на їх основі.

Подібну наногетерогенну будову мають і стекла інших халькогалогенідних систем – $Sb_2S_3-SbI_3$, As_2S_3-SbSI , As_2Se_3-SbSI , Sb_2S_3-AsSI [9, 10, 12, 21-24]. Їх матриця, як і матриця стекел системи $Sb_2Se_3-SbI_3$, побудована тільки бінарними структурними одиницями – $SbS_{3/2}$, $AsS_{3/2}$, $AsSe_{3/2}$, SbI_3 і AsI_3 . При певних співвідношеннях компонентів в структурній сітці стекел вказаних систем проявляються і

молекулярні фрагменти з гомополярними зв'язками (наприклад, As-As, S-S). Відмітимо, що з ростом концентрації сурми у складі стекел кількість структурних угруповань AsI_3 і фрагментів з гомополярними зв'язками сильно зменшується. Потрійних ланцюжкових одиниць $SbS_{2/2}I$, які визначають структуру кристалічного $SbSI$ [1, 25], в матриці стекел вказаних систем не виявлено. Їх формування відбувається під час структурної перебудови, яка проходить в результаті термічної обробки або лазерного опромінення стекел [8-13, 24].

Виходячи з вищесказаного, можна зробити припущення, що матриця стекел системи As_2Se_3 - $SbSeI$ побудована в основному бінарними структурними угрупованнями $SbSe_{3/2}$, $AsSe_{3/2}$, SbI_3 і може містити певну кількість молекулярних фрагментів AsI_3 і структурних одиниць з гомополярними зв'язками. В даній роботі ми розглядаємо стекла із значним вмістом $SbSeI$. Це означає, що переважаючу роль у формуванні матриці скла мають структурні угруповання на основі сурми ($SbSe_3$ і SbI_3). Присутність молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками в структурній сітці стекел $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$ з $x = 70 - 90$ мол.% малоїмовірна.

Наявність декількох типів структурних угруповань в матриці стекел $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$ призводить до їх взаємної деформації і, як наслідок, до значної нееквівалентності довжин і сил зв'язків між атомами. При нагріванні стекел даної системи лабільність скляної матриці зростає і в інтервалі температур T_g - T_c стає можливим розрив іперемикання хімічних зв'язків Sb-Se, Sb-I, As-Se, As-I в бінарних структурних угрупованнях. Даний процес супроводжується дифузією атомів на відстані порядку міжатомних. В результаті даного процесу в структурній сітці стекел системи As_2Se_3 - $SbSeI$ утворюються потрійні ланцюжкові угруповання $SbSe_{2/2}I$ і формуються нанокристалічні включення $SbSeI$ [26, 27]. При цьому стекла переходять в полярний стан. Цей перехід супроводжується незначними аномаліями на температурних залежностях діелектричної проникності.

Підвищення температури до T_c призводить до значного зростання ϵ і $tg\delta$ (рис. 1-4), обумовленого збільшенням розмірів сегнетоелектричних включень $SbSeI$ в матриці стекел. Як видно з цих рисунків, величинами діелектричних параметрів, а, відповідно, і процесом кристалізації можна керувати зміною режимів нагрівання.

Рентгеноструктурні дослідження закристалізованих стекел системи As-Sb-Se-I показали (рис.6, криві 4-7), що розмірами кристалічних включень $SbSeI$, а, відповідно, і діелектричними параметрами одержаних

сегнетоситалів, можна керувати і зміною режимів ізотермічного відпалу. На рис. 6 (криві 4-6) наведені характерні для всіх досліджених матеріалів дифрактограми відпалених при 423 К протягом 1, 5 і 7 год. стекел $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$. Видно, що при збільшенні часу відпалу інтенсивність ліній на дифрактограмах зростає, а їх півширина зменшується. Це свідчить про зростання розмірів кристалічних включень селеноїодиду сурми у склоподібній матриці та їх структурного упорядкування.

Ще ефективніше впливає на розміри кристалів температура відпалу. На рис.6 (крива 7) наведена дифрактограма скла $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$, відпаленого протягом короткого часу (0,1 год.) при 483 К. Видно, що рефлексії, які свідчать про присутність кристалічної фази $SbSeI$ в структурі одержаного композиту, є більш вираженими, ніж при тривалому відпалі стекел при нижчих температурах. Відповідно, більшими є і розміри кристалічних включень.

Одержані результати свідчать про можливість формування в матриці стекел системи As_2Se_3 - $SbSeI$ кристалічних включень $SbSeI$ різної розмірності і орієнтації та створення на їх основі сегнетоситалів із заданими параметрами.

Висновки

В стеклах системи As_2Se_3 - $SbSeI$ в умовах неперервного нагрівання або ізотермічного відпалу в ділянці температур T_g - T_c відбувається кристалізація за переважним механізмом, яка супроводжується різким зростанням ϵ і $tg\delta$. Структура фази, яка виникає в матриці стекел при їх термообробці, відповідає структурі кристалічного $SbSeI$. Підвищення температури і збільшення часу відпалу призводить до росту розмірів кристалічних включень і зростання кристалічних включень і діелектричної проникності одержаних сегнетоситалів.

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

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

Горіна О.В. – молодший науковий співробітник, пошукач;

Гасинець С.М. – старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук;

Соломон А.М. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;

Гуранич П.П. – доцент, кандидат фізико-математичних наук;

Перевузник В.П. – провідний інженер.

[1] Е.І. Gerzanich, V.M. Fridkin, Segnetoelektriki tipa AVBVICVII (Nauka, Moskva, 1982).

[2] D.M. Bercha, Ju. V. Voroshilov, V.Ju. Slivka, I.D. Turjanica, Slozhnye hal'kogenidy i hal'kologenidy (poluchenie i svojstva) (Vishha shkola, L'vov, 1983).

[3] M. Lajns, A. Glass, Segnetojelektriki i rodstvennye im materialy (Mir, Moskva, 1981).

- [4] P. Muralt, Rep. Prog. Phys., 64(10), 1339 (2001).
- [5] S. Surthi, S. Kotru, R.K. Pandey, Integr. Ferroelectr. 48(1), 263 (2002).
- [6] M. Nowak, P. Szperlich, A. Kidawa, M. Kepinska, P. Gorczycki, B. Kauch, Proc. SPIE 5136, 172 (2003).
- [7] M. Nowak, P. Mroczek, P. Duka, A. Kidawa, P. Szperlich, A. Grabowski, J. Szala, G. Moscal, Sens. Actuators A Phys. 150(2), 251 (2009).
- [8] V.M. Rubish, J. of Optoelectronics and Advanced Mat. 3(4), 941 (2001).
- [9] 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).
- [10] M. Barj, O.A. Mykaylo, D.I. Kaynts, O.V. Gorina, O.G. Guranich, V.M. Rubish, J. Non-Cryst. Solids 357, 2232 (2011).
- [11] Yu.M. Azhniuk, P. Bhandivad, V.M. Rubish, P.P. Guranich, O.G. Guranich, A.V. Gomoni, D.R.T. Zahn, Ferroelectrics 416, 113 (2011).
- [12] V. M. Rubish, L. Bih, O.A. Mykaylo, O.V. Gorina, S.M. Gasynets, A.M. Solomon, P. Lazor, Semiconductor Physics, Quantum electronics & Optoelectronics 16(2), 123 (2013).
- [13] P. Gupta, A. Stone, N. Woodward, V. Dierolf, H. Jain, Opt. Mat. Express 1(4), 652 (2011).
- [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] A.P. Shpak, V.M. Rubish. Skloutvorennja i vlastivosti splaviv v hal'kogenidnih sistemah na osnovi mish'jaku ta surmi. (IMF NANU, Kii'v, 2006).
- [16] V.M. Rubish, Sensorna elektronika i mikrosistemni tehnologii 1, 62 (2007).
- [17] O.V. Himinec, I.D. Turjanicja, V.S. Gerasimenko, V.V. Himinec, Fiz. i himija stekla 2(6), 500 (1976).
- [18] A. Audzijonis, L. Žigas, J. Siroic, A. Pauliukas, R. Žaltauskas, A. Čerškus, J. Narušis, Phys. Stat. Sol. (b) 243(3), 610 (2006).
- [19] J. Grigas, E. Talik, M. Adamiec, V. Lazauskas, Condens. Matt. Phys. 10(49), 101 (2007).
- [20] Z.S. Aliev, S.S. Musaeva, D.M. Babanly, A.V. Shevelkov, M.B. Babanly, J. Alloys and Compounds 505, 450 (2010).
- [21] V.M. Rubish, Fizika i himija tverdogo tila 8(1), 41 (2007).
- [22] V.M. Rubish, V.O. Stefanovich, O.G. Guranich, O.V. Gorina, V.V. Rubish, Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii 6(4), 1119 (2008).
- [23] A.P. Shpak, V.M. Rubish, V.P. Ivanic'kij, L.Ju. Kunic'ka, Nevporjadkovani sistemi. Ch. II. Hal'kogenidni stekla ta amorfni plivki (IMF NANU, Kii'v, 2010).
- [24] V.M. Rubish, V.M. Mar'jan, V.O. Stefanovich, T.I. Jasinko, M.Ju. Rigan, O.G. Guranich, V.V. Tovt, P.P. Shtec', Fizika i himija tverdogo tila 14(1), 70 (2013).
- [25] Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, Ferroelectrics 284, 147, 2003).
- [26] P.P. Guranich, O.G. Guranich, O.V. Gorina, O.A. Mykaylo, A.M. Solomon, D.I. Kaynts, M.Yu. Rigan, V.V. Onopko, Yu.A. Horvat, 3th Intern. Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-3)" Uzhgorod, Ukraine, 2012), p.102.
- [27] M.Ju. Rigan, S.M. Gasinec', O.A. Mikajlo, O.V. Gorina, B. Elouadi, A.M. Solomon, V.M. Rubish, V Ukr. nauk. konf. z fiziki napivprovodnikov (UNKFN-5) (Uzhgorod, Ukraïna, 2011), s.429.

V.M. Rubish¹, O.G. Guranich¹, O.V. Gorina¹, S.M. Gasinets¹, A.M. Solomon²,
P.P. Guranich³, V.P. Pervuznyk¹

Dielectric Properties of $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$ Glasses and Composites

¹Uzhgorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording, NASU, Uzhgorod, Ukraine

²Institute of Electron Physics, NASU, Uzhgorod, Ukraine

³Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine,

Dielectric properties and structure of the $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$ ($x = 60, 70, 80, 90$) glasses and composites on their basis have been investigated. It is established that the phase structure arising in the matrix of glasses during crystallization corresponds to the structure of SbSeI crystal. Glass crystallization is accompanied by a sharp increase of dielectric parameters. The influence of annealing temperatures and time on the sizes of crystalline inclusions and dielectric properties of ferroelectric glass-ceramics are discussed.