

УДК 535.3, 536.669, 537.363, 539.213, 541.67, 621.315.59

PACS 70.61.43.Fs, 73.61.Jc, 78.30.Ly, 79.60.-i

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.68-78

В.М. Рубіш¹, С.М. Гасинець¹, О.В. Горіна¹, В.М. Мар'ян¹,
О.А. Михайло², А.М. Соломон³

¹ Ужгородська лабораторія матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем | реєстрації інформації НАН України, 88000, Ужгород, вул.Замкові сходи, 4

² Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

³ Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21,
e-mail: center.uzh@gmail.com

ВПЛИВ УМОВ ВІДПАЛУ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Приведені результати термографічних та рентгеноструктурних досліджень стекол і композитів в системі As_2Se_3 - $SbSI$. Встановлено, що кристалізація стекло відбувається в декілька етапів і супроводжується аномаліями на температурних залежностях діелектричних параметрів. Структура фази, яка виникає в скляній матриці при низькотемпературному відпалі (393–453 К), відповідає структурі кристалічного сульфойодиду сурми. Визначена природа кристалічних включень, які формуються в структурній сітці в умовах високотемпературного відпалу.

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

Вступ

Інтерес до вивчення халькогенідних некристалічних матеріалів на основі сегнетоелектрика $SbSI$ [1] викликаний широкими можливостями їх практичного застосування в системах запису інформації, оптоелектроніці, інфрачервоній та нелінійній оптиці, сенсоріці [2–8]. У цьому плані цікавими є стекла і композити в системі As_2Se_3 - $SbSI$. В [9–12] показано, що в матриці стекло даної системи при певних режимах термічної обробки можна формувати кристалічні включення сульфойодиду сурми ($SbSI$) заданих розмірів та орієнтації з сегнетоелектричними властивостями. При цьому це стосується всіх складів стекло вказаної системи з вмістом $SbSI$ від 5 до 100 мол. %. Відмітимо, що нанокристалічні включення $SbSI$ в матриці стекло $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ формуються при відносно низьких температурах (390–430 К). Залежить від складу стекло тільки час фор-

мування нанокристалів сульфойодиду сурми в структурній сітці стекло.

Однак, в [13] стверджується, що в стеклах системи As_2Se_3 - $SbSI$ з вмістом сульфойодиду сурми <50 мол.% формування кристалічних включень $SbSI$ блокується некристалічною складовою матриці стекло. Крім того, на основі аналізу дифрактограм відпалених при 573 К стекло даної системи з малим вмістом $SbSI$ (20 мол.% $SbSI$) робиться висновок про переважаючу роль кристалічних включень Sb_2Se_3 і As_2Se_3 у побудові структури одержаних композитів. Кристалічних фаз, що містять йод, в структурі відпаленого скла $(As_2Se_3)_{80}(SbSI)_{20}$ автори [13] не виявили.

Ми вважаємо, що одержані результати і, відповідно, зроблені в [13] сумнівні висновки, викликані некоректними дослідженнями кривих диференціально-термічного аналізу (ДТА). Як правило, у більшості випадків криві ДТА вимірюються при швидкостях нагрівання $q=10$ К/хв. і

вище [13-15]. При таких q слабкі екзотермічні ефекти на кривих ДТА, які свідчать про формування в скляній матриці нанорозмірних кристалічних включень, можуть і не проявлятися. Фіксується тільки інтенсивний екзотермічний ефект, який, напевно, сумує всі кінетичні процеси, що відбуваються в стеклах при високих температурах (утворення, ріст і розпад різних кристалічних фаз).

Згідно даних мікрораманівських досліджень [12], матриця стеклол $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ ($0 \leq x \leq 30$) з малим вмістом сульфойодиду сурми побудована в основному тригональними пірамідами AX_3 ($A-As, Sb, X-S, Se$), пов'язаних між собою двічі координованими атомами X , і містить значну кількість молекулярних фрагментів AsI_3 і SbI_3 . На дифрактограмі ж скла $(As_2Se_3)_{80}(SbSI)_{20}$, відпаленого при $T=573$ К [13], не виявлено ні одного рефлексу, який свідчив би про наявність кристалічних груп, що містять йод ($SbSI, SbI_3$ або AsI_3). Це, на нашу думку, пов'язано з дисоціацією йодвміщуючих фрагментів і наступною сублімацією при високих температурах відпалу. На користь такого припущення свідчать низькі температури плавлення SbI_3 (444 К) і AsI_3 (414 К) [16], а також порівняно високі значення тиску насичених парів $P_{ин}$ даних сполук. Згідно розрахунків по методиці [17, 18] величини $P_{ин}$ для AsI_3 (при 603 К) і SbI_3 (при 650 К) становлять $\sim 10^6$ і $\sim 10^5$ Па, відповідно. Це свідчить про велику ймовірність дисоціації молекулярних фрагментів AsI_3 і SbI_3 при температурі відпалу $T=573$ К. Дані мас-спектроскопічних досліджень процесів сублімації і термічної дисоціації AsI_3 ефузійним методом Кнудсена [18], підтверджують дане припущення (наприклад, в газовій фазі, окрім молекул AsI_3 , виявлені комплекси $AsI_2, I_2, I, As_4, As_2$, між якими здійснюються рівноважні реакції).

В даній роботі наведені результати досліджень впливу умов одержання та термочасових режимів обробки на структуру і властивості стеклол системи As_2Se_3-SbSI з різним вмістом сульфойодиду сурми.

Експеримент

Стекла системи $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ з $x=10-90$ готувались методом вакуумного плавлення відповідних сумішей компонентів As_2Se_3 і $SbSI$. Маса наважок складала 5-10 г. Селенід миш'яку отримано у склоподібному вигляді охолодженням гомогенізованого протягом 48 год. розплаву від 800 К на повітрі. Синтез шихти $SbSI$ проводився з попередньо приготованих бінарних сполук Sb_2S_3 і SbI_3 . Сульфойодид сурми отримано у вигляді полікристалічного зливку охолодженням гомогенізованого протягом 72 год. розплаву від 900К у режимі виключеної печі. При синтезі як бінарних і потрійної сполук, так і стеклол системи As_2Se_3-SbSI використовувалось ступінчасте підвищення температури до температур гомогенізації (T_g) розплавів. Розплави періодично перемішувались. Температури T_g розплавів $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ склали 696-853 К, а час гомогенізації 24-36 год. Охолодження розплавів проводилось у холодній (273 К) воді.

Неізотермічна кристалізація стеклол $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ досліджувалась методом кількісного диференціально-термічного аналізу (ДТА) [19] в інтервалі температур 293-700 К. Лінійне нагрівання зразків здійснювалось за допомогою програмних регуляторів температури РИФ-101. Точність вимірювання температури – ± 0.5 К. Криві ДТА знімалися при швидкостях нагрівання 3 і 6 К/хв. З кривих ДТА визначались температури максимумів екзотермічних ефектів.

Вимірювання діелектричної проникності ϵ проводились в автоматизованому режимі на частоті 1 МГц у вимірювальному полі 0,1 В/см з використанням мосту змінного струму Е7-12. Дослідження залежностей $\epsilon(T)$ проводились в інтервалі температур 200-550 К при швидкості нагрівання 6 К/хв. Точність визначення ϵ складала 3 %.

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

Результати та їх обговорення

Дослідження показали, що на кривих ДТА стекол системи As_2Se_3-SbSI , одержаних охолодженням розплавів від $T_c=803$ К у холодну воду, і знятих при швидкості нагрівання 6 К/хв., фіксуються по два екзотермічні ефекти. Температури максимумів цих ефектів (T_{M1} , T_{M2}) для стекол $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ приведені в табл. 1. Перший ефект, менш виражений, обумовлений утворенням зародків та формуванням в скляній матриці нанокристалів $SbSI$. Другий, інтенсивніший, пов'язаний з подальшим ростом кристалів сульфойодиду сурми та утворенням інших кристалічних фаз [20, 21]. З табл. 1. видно, що найбільшими значеннями T_{M1} і T_{M2} володіють стекла $(As_2Se_3)_{90}(SbSI)_{10}$ та $(As_2Se_3)_{50}(SbSI)_{50}$.

Виявлені ефекти проявляються і на температурних залежностях діелектричних параметрів стекол. На рис. 1 наведена типова для всіх досліджених матеріалів залежність $\epsilon(T)$ скла $(As_2Se_3)_{30}(SbSI)_{70}$, виміряна в режимі термоцикування. При підвищенні температури до 400 К діелектрична проникність змінюється слабо. При повторенні циклів нагрівання-охолодження в ділянці температур 273-400 К характер $\epsilon(T)$ не змінюється, що свідчить про відсутність структурної перебудови в склі. В ділянці температур вище 400 К (ці температури відповідають першому екзотермічному ефекту на кривій ДТА скла з $x=70$) спостерігається аномалія,

пов'язана зі структурною релаксацією скла та формуванням кристалічних зародків.

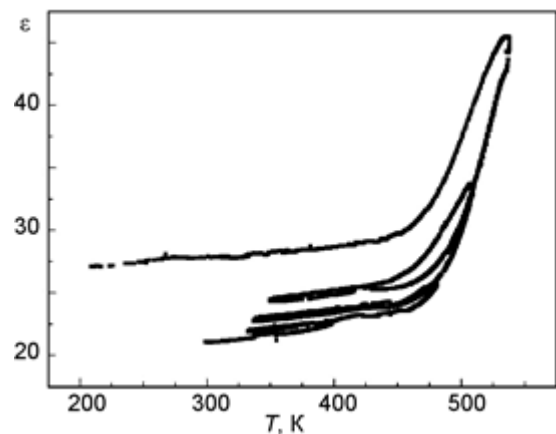


Рис.1. Температурні залежності ϵ скла $(As_2Se_3)_{30}(SbSI)_{70}$

Ріст кристалів супроводжується різким зростанням діелектричної проникності. Температурний інтервал, в якому ϵ різко зростає, досить добре співпадає з положенням другого екзотермічного ефекту на кривій ДТА скла даного складу (табл. 1).

Виникнення кристалічної фази в матриці стекол підтверджується даними мікроструктурного аналізу. При спостереженні у поляризаційному мікроскопі в стеклах $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$, нагрітих вище температури кристалізації відповідних складів, виявлені голкоподібні мікрокристалічні включення, розміри яких збільшуються при підвищенні температури і часу відпаду. Такий же габітус мають і кристали $SbSI$ [1].

Таблиця 1.

Температури максимумів $T_{Mn}(n=1-2)$ екзотермічних ефектів стекол $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ одержаних охолодженням розплавів від $T_c=803$ К ($q=6$ К/хв.)

T_{Mn} , К	Склад, мол. %								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
T_{M1}	451	422	419	420	428	405	398	402	403
T_{M2}	538	534	530	520	553	515	501	484	492

Ще більш складний характер мають криві ДТА стекол даної системи, виміряні при швидкості нагрівання 3 К/хв. На кривих ДТА стекол $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ з $x=70, 80$ і 90 мол. % виявлені по три екзотермічні ефекти, які можуть бути свідченням багатостадійності процесу їх кристалізації. При цьому зауважимо, що температурний інтервал між першим і другим максимумами

екзотермічних ефектів складає всього 20-30 К (табл. 2). Як і в попередньому випадку (коли криві ДТА знімалися при $q=6$ К/хв.), перший максимум пов'язаний з утворенням кристалічних зародків $SbSI$. Відмітимо, що радіус кристалічного зародку сульфойодиду сурми (r_c) складає всього 4.4 Å [22, 23], причому він починає рости із швидкістю, яка визначається швидкістю

дифузії атомів, необхідних для росту поверхні кристалічного включення. Для стекел Sb_2S_3 і As_2Se_3 величина r_c рівна 6.4 та 8.5 Å, відповідно [23]. Тому можна констатувати, що другий максимум на кривих ДТА, знятих при $q=3$ К/хв., обумовлений закінченням процесу формування нанорозмірних кристалічних включень $SbSI$ в матриці досліджуваних стекел. Третій екзотермічний ефект пов'язаний з ростом кристалічних включень $SbSI$ і, можливо, формуванням кристалічних включень іншої природи (Sb_2Se_3 , As_2Se_3 , Sb_2S_3).

Таблиця 2.

Температури максимумів $T_{Mn}(n=1-3)$ екзотермічних ефектів стекел $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$, одержаних охолодженням розплавів від різних $T_c(q=3$ К/хв.)

x, мол. %	T_c , К	T_{Mn} , К		
		T_{M1} , К	T_{M2} , К	T_{M3} , К
70	773	393	418	485
	831	396	421	486
80	773	401	432	493
	831	408	431	505
90	733	408	435	492
	773	409	436	491

На кривих ДТА стекел, знятих при $q=10$ К/хв., проявляється тільки один інтенсивний ефект в ділянці високих температур.

Як видно з табл.2, в ній, окрім значень температур максимумів екзотермічних ефектів, відображена залежність цих параметрів від умов одержання стекел (точніше, від температур гомогенізації розплавів). Аналіз одержаних даних (табл. 2) дозволяє зробити висновок про відсутність суттєвого впливу умов одержання на характеристичні температури теплових ефектів одержаних матеріалів.

Попередні рентгеноструктурні дослідження відпалених при різних часах і відносно низьких температурах (393-434 К) стекел системи As_2Se_3 - $SbSI$ з малим (10-30 мол.%) і великим (80 і 90 мол.%) вмістом сульфойодиду сурми показали [10, 12, 24], що структура фази, яка виникає в матриці стекел при їх кристалізації відповідає структурі кристалічного $SbSI$.

Вище відмічалось, що матриця стекел системи As_2Se_3 - $SbSI$ побудована переважно пірамідальними структурними одини-

цями AX_3 і Al_3 . Наявність декількох типів структурних угруповань в структурній сітці призводить до їх взаємної деформації і, як наслідок, до значної нееквівалентності довжин і сил зв'язків між атомами. Слід відмітити, що подібна ситуація характерна навіть для монокристалічного $SbSI$ [25, 26]. При нагріванні стекел лабільність структурної сітки ще більше зростає. Утворення потрібних ланцюжкових угруповань $SbS_{2/2}I$, характерних для кристалічного сульфойодиду сурми [1, 25, 26], в скляній матриці відбувається в результаті структурної релаксації скла при його розм'якшенні, яка супроводжується розривом та перемиканням гомополярних і гетерополярних (наприклад, X-X, A-X, A-I) хімічних зв'язків у бінарних структурних угрупованнях, які формують структурну сітку стекел вивчених систем [12, 24, 27, 28]. Даний процес супроводжується дифузиею атомів на відстані порядку міжатомних. Відмітимо, що для формування нанокристалів $SbSI$ в стеклах системи As_2Se_3 - $SbSI$ з малим вмістом $SbSI$ ($x \leq 30$) при низьких температурах відпалу ($\sim T_{M1}$) необхідні значні часи відпалу [12].

На рис. 2 і 3 наведені дифрактограми відпалених при різних температурах і за різних часів стекел системи As_2Se_3 - $SbSI$ з вмістом сульфойодиду сурми 20, 50 і 70 мол.%. Стекла відпалювались при температурах $T_{e1}=403$ і $T_{e2}=523$ К. Час відпалу – 1, 2 і 3 год. Для скла $(As_2Se_3)_{50}(SbSI)_{50}$ $T_{e1} < T_{M1}$ і $T_{e2} < T_{M2}$ (табл. 2). Для скла $(As_2Se_3)_{80}(SbSI)_{20}$ $T_{e2} < T_{M2}$. Як видно з рис. 2, відпал стекел з вмістом $SbSI$ 50 і 70 мол.% при T_{e1} призводить до появи на дифрактограмах рефлексів, які засвідчують появу кристалічних включень певної природи в скляній матриці. Для відпаленого скла $(As_2Se_3)_{30}(SbSI)_{70}$ рефлекси більш виражені (рис. 2, криві 4 і 5). На рис. 4 приведені дифрактограми полікристалів $SbSI$ (крива 1), Sb_2Se_3 (крива 2), As_2Se_3 (крива 3) і SbI_3 (вставка [29]). Порівняння дифрактограм закристалізованих стекел (рис. 2) і кристалічних матеріалів (рис. 4) дозволяє стверджувати, що структура фази, що утворюється в скляній матриці при низькотемпературному відпалі, відповідає

структурі кристалічного сульфойодиду сурми.

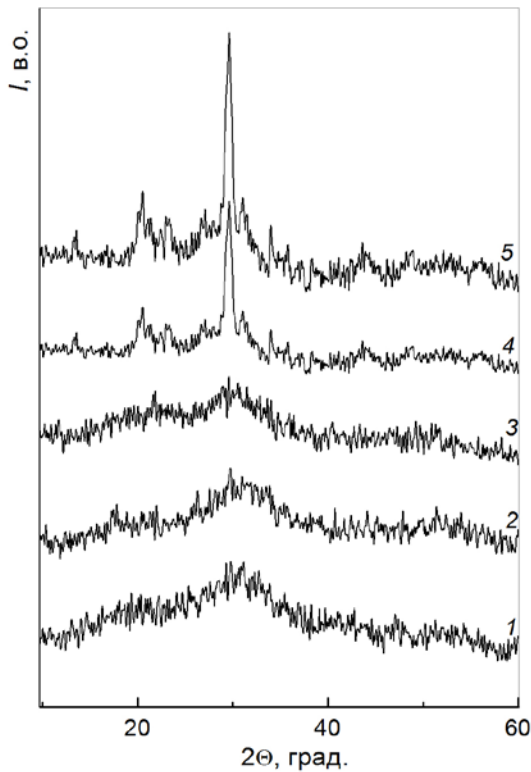


Рис. 2. Дифрактограми свіжоприготованого (1) і закристалізованих (2-5) при 403 К протягом 1 (2, 4) і 3 (3, 5) год. стекел $(As_2Se_3)_{50}(SbSI)_{50}$ (1-3) та $(As_2Se_3)_{30}(SbSI)_{70}$ (4, 5)

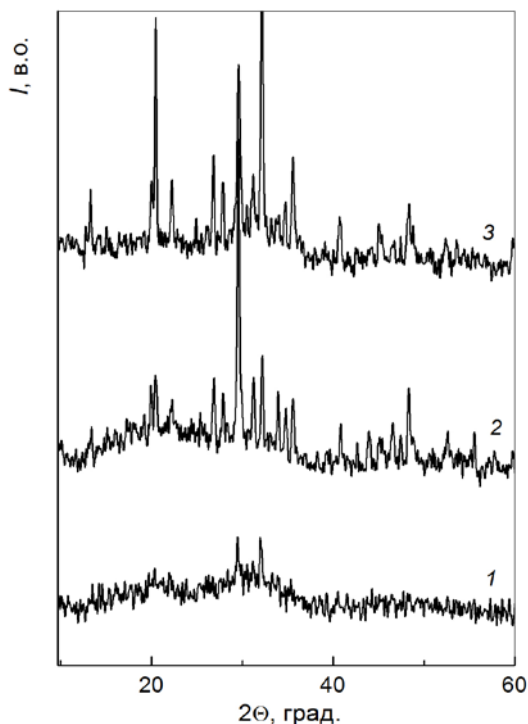


Рис. 3. Дифрактограми закристалізованих при 523 К протягом 2 год. стекел $(As_2Se_3)_{80}(SbSI)_{20}$ (1), $(As_2Se_3)_{50}(SbSI)_{50}$ (2) та $(As_2Se_3)_{30}(SbSI)_{70}$ (3)

З ростом часу відпалу інтенсивність рефлексів зростає, а їх положення не змінюється. Це свідчить про зростання розмірів кристалічних включень SbSI.

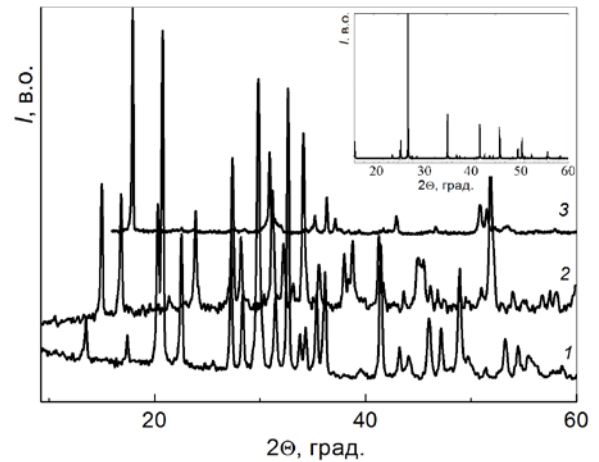


Рис. 4. Дифрактограми полікристалів SbSI (1), Sb_2Se_3 (2), As_2Se_3 (3) і SbI_3 (вставка [29])

На рис. 3 наведені дифрактограми відпалених при 523 К протягом 2 год. стекел $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ з $x=20$ (крива 1), 50 (крива 2) і 70 (крива 3). Нагадуємо, що використана нами температура відпалу нижча від температур відпалу стекел з $x=20$ (573 К) і $x=70$ (533 К), використаних в [13]. Видно, що кількість та інтенсивність рефлексів на дифрактограмах (рис. 3) значно вища, ніж для випадку відпалу при 403 К. Це означає, що кількість і, особливо, розміри кристалічних включень у цьому випадку значно більші. Як і в попередньому випадку ($T_{e1}=403$ К), на дифрактограмах відпалених при 523 К стекел в основному проявляються рефлекси, які відповідають інтенсивним лініям на дифрактограмі полікристалічного SbSI. Однак, на дифрактограмах стекел $(As_2Se_3)_{50}(SbSI)_{50}$ і $(As_2Se_3)_{30}(SbSI)_{70}$, відпалених при 523 К, виявлені слабкі (наприклад, при 15.1° , 23.3° , 33.1° , 42.4° , 45° , 45.4° , 53.6°) рефлекси, які проявляються і на дифрактограмах кристалів Sb_2Se_3 (15.1° , 33.1° , 45° і 45.4°) та As_2Se_3 (23.3° , 42.4° , 53.6°) [21, 28, 30]. Це означає, що при високотемпературному відпалі відбувається часткова дисоціація та сублимація йодовміщуючих фрагментів, які беруть участь у формуванні структурного каркасу композитів, та утворення кристалічних включень $Sb_2Se(S)_3$ і As_2Se_3 . Відповідно, доля аморфної фази в структурі

композитів суттєво зменшується. Відміти-мо, що присутність декількох кристалічних фаз ідентифіковано по дифрактограмах відпалених при відносно низьких температурах стекел системи Sb-S-Se-I [31], причому співвідношення кількості різних фаз можна змінювати варіацією режимів відпалу.

Проведені нами дослідження показують на можливість керування структурою, а, відповідно, і їх властивостями, композитів (у т.ч. і нанокомпозитів) на основі стекел системи As_2Se_3 -SbSI шляхом вибору термочасових режимів їх обробки.

Висновки

Кристалізація стекел $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ проходить у декілька етапів і супроводжується аномаліями на температурних залежностях діелектричної проникності. Відпал стекел при відносно низьких температурах призводить до формування в їх матриці, побудованій тільки бінарними структурними одиницями, кристалічних включень SbSI. Розміри цих включень залежать від часу відпалу. Відпал стекел при підвищених температурах (>500 K) призводить до часткової дисоціації йодовміщуючих фрагментів і збільшення кількості кристалічних фаз різної природи в структурній сітці одержаних композитів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа $A^V B^{VI} C^{VII}$. – Москва: Наука, 1982. – 228 с.
2. Surthi S., Kotru S., Pandey R.K., SbSI films for ferroelectric memory applications // Integr. Ferroelectr. 2002. – Т.48. – No.1. – P. 263–269.
3. Nowak M., Szperlich P., Kidawa A. et.al. Optical and photoelectrical properties of SbSI", Proc. SPIE. 2003. – V.136. – P.172–177.
4. Nowak M., Mroczek P., Duka P. et.al. Using of textured poly-crystalline SbSI in actuators // Sens. Actuators A Phys. – 2009. – V.150. – No.2. – P. 251–256.
5. Muralt P. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films // Rep. Prog. Phys. – 2016. – V.4. – No.10. – P.1339-1388.
6. Honma T. Laser-induced crystal growth of nonlinear optical crystal on glass surface // J. Ceram. Soc. Jpn. – 2010. – V. 118. – No.1374 – P. 71–76.
7. Ghosh P.K., Bhalla A.S., Cross L.E. Preparation and electrical properties of thin films of antimony sulphur iodide (SbSI) // Ferroelectrics. – 1983. – V.51. – No.1. – P. 29–33.
8. Rubish V.M., Kozusenok O.V., Shtets P.P. et.al. Crystallization study of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films by optical method // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2012. – V. 15. – No 3. – P. 294-297.
9. Rubish V.M., Shpak A.P., Stefanovich V.A. et.al. Formation mechanism and nature of ferroelectric crystalline inclusions in matrix of glasses on the SbSI basis: Abstr. Russia /CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-9) – Vilnius, Lithuania, 2008. – P. 155.
10. Rubish V.M., Rigan M.Yu., Gasinets S.M. et. al. Obtaining and crystallization peculiarities of antimony containing chalcogenide glasses // Ferroelectrics. – 2008. – V.372. – No.1. – P. 87-92.
11. Рубіш В.М. Аномальна поведінка діелектричної проникності халькогенідних стекел в околі температури кристалізації // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2007. – №1. – С. 62-66.
12. Barj M., Mykaylo O.A., Kaynts D.I. et.al. Formation and structure of crystalline inclusions in As_2S_3 -SbSI and As_2Se_3 -SbSI systems glass matrices // J. Non-Cryst. Solids. – 2011. – V. 357. – P. 2232-2234.
13. Skuban F., Lukic S.R., Tver'yanovich Yu. S. et.al. Magnetic susceptibility of glasses of the Sb-As-S-Se-I system // J. Res. Phys. – 2004. – V. 30. – No. 1. – P. 1-7.

14. Ding L., Tao H., Chen G. Composition effects on thermal and crystallization properties of glasses in Sb-S-I system // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92. – No. 5. – P. 1136-1138.
15. Ding L., Zhad D., Jain H. et.al. Structure of $\text{GeS}_2\text{-SbSI}$ glasses by Raman spectroscopy // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 93. – No. 10. – P. 2932–2934.
16. Ролстен Р.Ф. Иодидные металлы и иодиды металлов, – М.: Металлургия, 1968. – 524 с.
17. Ferro D., Nappi B., Piacente V. Vapor pressure of antimony triiodide // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1979. – V. 11. – No. 2. – P. 193-201.
18. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Лазарев В.Б. и др. Термодинамические свойства газообразных иодидов мышьяка // *Изв. АН СССР, Неорганические материалы.* – 1980. – Т. 16. – № 1. – С. 73-79.
19. Шпирко Г.М., Мотря С.Ф., Ткаченко І.І. Термодинамічні дослідження тернарних сполук у системах Cd, Hg–Ge(Sn)–S(Se) // *Вісник УжНУ. Серія Хімія.* – 2002. – № 7. – С. 32-34.
20. Gasinets S.M., Gorina O.V., Maryan V.M. et al. Crystallization Peculiarities of Glasses in $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-SbSI}$ System: Intern. Meeting of Materials for Electronic Application, (IMMEA- 2015), – Marrakech, Morocco. 2015, – P. 159.
21. Gasinets S.M., Gorina O.V., Maryan V.M. et al. Influence of annealing conditions on the structure of $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ glasses and composites on their basis: Mat. of the Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-4)”, – Uzhgorod, Ukraine, 2015. – P. 39.
22. Rubish V.M. Thermo-stimulated relaxation of SbSI glass matrix // *J. Optoelectronics Advanced Mat.* – 2001. – V.3. – No.4. – P. 941-944.
23. Rubish V.M., Dobosh M.V., Shtets P.P. et.al. Crystallization parameters of non-crystalline antimony chalcogenides // *J. Phys. Studies.* – 2004. – V.8. – No.2. – P. 178-182.
24. Рубіш В.М., Риган М.Ю., Перевузник В.П. та ін. Склоутворення, кристалізація і фізико-хімічні властивості сплавів в системах на основі SbSI // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2009. – Т. 10. – № 4. – С. 861-866.
25. Grigas J., Talik E., Lazauskas V. Splitting of the XPS in ferroelectric SbSI crystals // *Ferroelectrics.* – 2003. – V. 284. – P. 147- 160.
26. Lazauskas V., Nelkinas V., Grigas J. et. al. Electronic structure of valence band of ferroelectric SbSI crystals // *Lithuanian J. of Physics.* – 2006. – V.46. – No.2. – P. 205-210.
27. Rubish V.M., Gasinets S.M., Rigan M.Yu, Shtets P.P. Obtaining, structure and properties of glasses and composites on basis $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}\text{C}^{\text{VII}}$ compounds: Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-4)”, – Uzhgorod, Ukraine, 2015. – p.34.
28. Maryan V.M., Gasinets S.M., Gorina O.V. et al. Structure and dielectric properties of glasses and nanocomposites in $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-SbSI}$ system: Proc. XV Intern. conf. “Physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN-XV)”, – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015. – p.166.
29. Trotter J., Zobel T. The crystal structure of SbI_3 and BiI_3 // *Zeitschrift Fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie.* – 1966. – V. 123. – P. 67-72.
30. Mykaylo O.A., Gorina O.V., Rubish V.M. et al. X-ray studies of composites on the basis of annealed $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ glasses: International Meeting of Materials for Electronic Application (IMMEA- 2015), – Marrakech, Morocco, 2015. – P.160.
31. Mykaylo O.A., Gorina O.V., Strelchuk V.V. et al. The nature of crystalline inclusions in Sb-S-Se-I glasses matrix: Abstr. 15 Intern. Conf. Phys. Chem. (ROMPHYSICHEM-15), – Bucharest, Romania, 2015. – P. 127.

В.М. Рубиш¹, С.М. Гасинец¹, О.В. Горина¹, В.М. Марьян¹,
О.А. Михайло², А.М. Соломон³

¹Ужгородская лаборатория материалов оптоэлектроники и фотоники Института проблем регистрации информации НАН Украины, 88000, Ужгород, ул.Замковые сходы, 4

²Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

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

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Приведены результаты термографических и рентгеноструктурных исследований стекол и композитов в системе As_2Se_3 - $SbSI$. Установлено, что кристаллизация стекол происходит в несколько этапов и сопровождается аномалиями на температурных зависимостях диэлектрических параметров. Структура фазы, которая возникает в стеклянной матрице при низкотемпературном отжиге (393-453 К), соответствует структуре кристаллического сульфидоодида сурьмы. Определена природа кристаллических включений, которые формируются в структурной сетке в условиях высокотемпературного отжига.

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

PACS 70.61.43.Fs, 73.61.Jc, 78.30.Ly, 79.60.-i

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.68-78

V.M. Rubish¹, S.M. Gasynets¹, O.V. Gorina¹, V.M. Maryan¹,
O.A. Mykaylo², A.M. Solomon³

¹Uzhgorod laboratory of materials of optoelectronics and photonics of the Institute for Information Recording, NASU, 4 Zamkovi Skhody St., 88000, Uzhgorod, Ukraine

²Uzhhorod National University, Uzhgorod, 88000, Voloshina st., 54

³Institute of Electronic Physics of the NAS of Ukraine, 88017, Uzhgorod, Universitetskaya st., 21
e-mail: center.uzh@gmail.com

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

Purpose: composites on the basis $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses are suitable for creation of memory media, elements for various sensors, infrared and nonlinear optics. In this paper the results of the heat treatment conditions on the structure and properties of $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses and composites are reported.

Methods: differential thermal analysis (DTA), dielectric and X-ray diffraction spectroscopy. DTA curves and $\epsilon(T)$ dependences were carried out in the temperature

ranges of 293-700 K and 200-550 K, respectively. Heating rates were equal 3, 6 and 10 K/min.

Results and discussion: it has been established that the crystallization of $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses takes place in several stages and is accompanied by anomalies on the temperature dependences of dielectric parameters. These studies have shown that DTA curves of $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses, produced from $T_h = 803$ K and recorded at $q=6$ K/min, revealed two exothermic effects. Temperatures maxima of these effects (T_{cM1} and T_{cM2}) are determined. The first effect is less pronounced due to the nucleus formation and the formation of nanocrystals in SbSI glass matrix. DTA curves of glasses recorded at $q=3$ K/min, have demonstrated three exothermic effects. For example, for $(As_2Se_3)_{20}(SbSI)_{80}$ glass the temperatures T_{cM1} , T_{cM2} and T_{cM3} are equal 408, 431 and 505 K, respectively. On DTA curves of glasses recorded at $q=10$ K/min, occurred the only intensive effect at high temperatures. The structure of the phase that arises in the glass matrix at low temperature annealing (393-453 K) corresponds to the structure of the crystalline antimony sulfur iodide. The formation of triple chain groups $SbS_2/2I$ 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. As the annealing time increases, the size of the crystalline inclusions of SbSI becomes larger. By the X-ray diffraction patterns method, the nature of crystalline inclusions, which are formed in the structural network in conditions of high-temperature annealing, is determined. It is assumed that in this case there is a partial dissociation and sublimation of iodine-containing fragments involved in the formation of the structural network of composites and the formation of crystalline inclusions $Sb_2Se(S)_3$ and As_2Se_3 . The results testifies about possibility of controlling the structure and properties of $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ composites (including nanocomposites) by choosing the heat treatment regimes.

Keywords: chalcogenide glasses, ferroelectrics, crystallization, structure.

PACS NUMBER: 70.61.43.Fs, 73.61.Jc, 78.30.Ly, 79.60.-i

REFERENCES

1. Gerzanich, E.I., Friedkin, V.M. (1982), $A^V B^{VI} C^{VII}$ Ferroelectrics [Sehnetoelektryky typu AVBVICVII], Moskva, Nauka, 228 p. (in Russ.).
2. Surthi, S., Kotru, S., Pandey, R.K. (2002), "SbSI films for ferroelectric memory applications", *Integr. Ferroelectr.*, T.48, No.1, pp.263–269.
3. Nowak M., Szperlich P., Kidawa A. et.al. (2003), "Optical and photoelectrical properties of SbSI", *Proc. SPIE*, V.136, pp.172–177.
4. Nowak, M., Mroczek, P., Duka, P. et.al. (2009), "Using of textured polycrystalline SbSI in actuators", *Sens. Actuators A Phys*, V.150, No.2, pp.251–256.
5. Muralt, P. (2016), "Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films", *Rep. Prog. Phys*, V.4, No.10, pp.1339-1388.
6. Honma, T. (2010), "Laser-induced crystal growth of nonlinear optical crystal on glass surface", *J. Ceram. Soc. Jpn*, V. 118, No.1374, pp.71–76.
7. Ghosh, P.K., Bhalla, A.S., Cross, L.E. (1983), "Preparation and electrical properties of thin films of antimony sulphur iodide (SbSI)", *Ferroelectrics*, V.51, No.1, pp.29–33.
8. 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, No 3, pp.294-297.
9. Rubish, V.M., Shpak, A.P., Stefanovich, V.A. et.al. (2008), "Formation mechanism and nature of ferroelectric crystalline inclusions in matrix of glasses on the SbSI basis", *Abstr. Russia /CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-9)*, Vilnius, Lithuania, p. 155.
10. Rubish, V.M., Rigan, M.Yu., Gasi-nets, S.M. et. al. (2008), "Obtaining and

- crystallization peculiarities of antimony containing chalcogenide glasses", *Ferroelectrics*, V.372, No.1, pp.87-92.
11. Rubish, V.M. (2007), "Anomalous behavior of dielectric permittivity of chalcogenide glasses in crystallization temperature range" ["Anomalna povedinka dielektrychnoi pronyknosti khalkoheni-dnykh stekol v okoli temperatury kry-stalizatsii"], *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, No1, pp.62-66. (in Ukr.).
 12. 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.
 13. Skuban, F., Lukic, S.R., Tver'yanovich, Yu.S. et.al. (2004), "Magnetic susceptibility of glasses of the Sb-As-S-Se-I system", *J. Res. Phys*, V 30, No.1, pp.1-7.
 14. Ding, L., Tao, H., Chen, G. (2009), "Composition effects on thermal and crystallization properties of glasses in Sb-S-I system", *J. Am. Ceram. Soc.*, V. 92, No.5, pp.1136-1138.
 15. Ding, L., Zhad, D., Jain, H. et.al. (2010), "Structure of GeS_2 -SbSI glasses by Raman spectroscopy", *J. Am. Ceram. Soc.*, V.93, No.10, pp.2932-2934.
 16. Rolsten, R.F. (1968), *Iodide metals and metal iodides* [Yodidnye metally i jodydy metallov], M: Metallurgy, 524 p. (in Russ.).
 17. Ferro, D., Nappi, B., Piacente, V. (1979), "Vapor pressure of antimony triiodide", *J. Chem. Thermodynamics*, V. 11, No. 2, pp.193-201.
 18. Alikhanyan, A.S., Steblevsky, A.V., Lazarev, V.B. et.al. (1980), "Thermodynamic properties of gaseous arsenic iodides" ["Termodinamicheskiye svoistva hazoobraznykh jodydov myshiaka"], *Izv. AN SSSR, Inorganic Materials*, V. 16, No 1, pp. 73-79. (in Russ.).
 19. Shpyrko, G.M., Motria, S.F., Tkachenko, I.I. (2002), "Thermodynamic studies of ternary compounds in Cd, Hg-Ge (Sn) -S (Se) systems" ["Termodinamichni doslidzhennia ternarykh spoluk u systemakh Cd, Hg-Ge(Sn)-S(Se) "], *Scientific Herald of Uzhhorod University Chemistry series*, No.7, pp. 32-34. (in Ukr.).
 20. Gasinets, S.M., Gorina, O.V., Maryan, V.M. et al. (2015), "Crystallization Peculiarities of Glasses in As_2Se_3 -SbSI System", *Intern. Meeting of Materials for Electronic Application*, (IMMEA- 2015), Marrakech, Morocco, p.159.
 21. Gasynets, S.M., Gorina, O.V., Maryan, V.M. et al. (2015), "Influence of annealing conditions on the structure of $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses and composites on their basis", *Mat. of the Intern. Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-4)"*, Uzhgorod, Ukraine, p.39.
 22. Rubish, V.M. (2001), "Thermostimulated relaxation of SbSI glass matrix", *J. Optoelectronics Advanced Mat*, V.3, No.4, pp.941-944.
 23. Rubish, V.M., Dobosh, M.V., Shtets, P.P. et.al. (2004), "Crystallization parameters of non-crystalline antimony chalcogenides", *J. Phys. Studies*, V.8, No.2, pp.178-182.
 24. Rubish, V.M., Rigan, M.Yu. Pervuznyk, V.P. et. al. (2009), "Glassforming, crystallization and physical-chemical properties of alloys in systems SbSI based" ["Sklyutvorennya, krystalizatsiia i fizyko-khimichni vlastyvoli splaviv v systemakh na osnovi SbSI"], *Physics and Chemistry of Solid State*, V.10, No4, pp.861-866. (in Ukr.).
 25. Grigas, J., Talik, E., Lazauskas, V. (2003) "Splitting of the XPS in ferroelectric SbSI crystals", *Ferroelectrics*, V. 284, pp.147-160.
 26. Lazauskas, V., Nelkinas, V., Grigas, J. et. al. (2006), "Electronic structure of valence band of ferroelectric SbSI crystals", *Lithuanian J. of Physics*, V.46, No.2, pp.205-210.
 27. Rubish, V.M., Gasinets, S.M., Rigan, M.Yu, Shtets, P.P. (2015), "Obtaining structure and properties of glasses and composites on basis $A^V B^VI C^{VII}$ compounds", *Mat. Intern. Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-4)"*, Uzhgorod, Ukraine, p.34.

28. Maryan, V.M., Gasinets, S.M., Gorina, O.V. et al. (2015), "Structure and dielectric properties of glasses and nanocomposites in As_2Se_3-SbSI system", Proc. XV Intern. conf. "Physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN-XV)", Ivano-Frankivsk, Ukraine, p.166.
29. Trotter, J., Zobel, T. (1966), "The crystal structure of SbI_3 and BiI_3 ", Zeitschrift Fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, V.123, P. 67-72.
30. Mykaylo, O.A., Gorina, O.V., Rubish, V.M. et al. (2015), "X-ray studies of composites on the basis of annealed $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses", Internatioal Meeting of Materials for Electronic Application (IMMEA- 2015), Marrakech, Morocco, p.160.
31. Mykaylo, O.A., Gorina, O.V., Strelchuk, V.V. et al. (2015), "The nature of crystalline inclusions in Sb-S-Se-I glasses matrix", Abstr. 15 Intern. Conf. Phys. Chem. (ROMPHYSICHEM-15), Bucharest, Romania, pp.127.

© Ужгородський національний університет