

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

## SENSOR MATERIALS

---

---

УДК 539.213:541.67

### АНОМАЛЬНА ПОВЕДІНКА ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ В ОКОЛІ ТЕМПЕРАТУРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

*В. М. Рубіш*

Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних  
носіїв інформації ІПРІ НАН України  
м. Ужгород, 88000, вул. Замкові сходи 4, а/с 47“С” тел.(факс) 8031(22)3-73-97  
e-mail: center\_uzh@email.uz.ua

#### Анотація

#### АНОМАЛЬНА ПОВЕДІНКА ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ В ОКОЛІ ТЕМПЕРАТУРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

*В. М. Рубіш*

Досліджені температурні залежності діелектричних параметрів халькогенідних стекол на основі сульфойодиду сурми. Показано, що аномалії на залежності  $\epsilon$  і  $\text{tg}\delta$  пов'язані з переходом стекол у полярний стан і наступною їх кристалізацією. Кристалізація стекол супроводжується різким зростанням діелектричних параметрів, обумовленим утворенням у склоподібній матриці кристалічних включень, наділених сегнетоелектричними властивостями. Розміри кристалічних включень і величина діелектричної проникності залежать від умов термообробки.

**Ключові слова:** халькогенідні стекла, діелектричні властивості, кристалізація, сегнетоситали

#### Abstract

#### ANOMALOUS BEHAVIOR OF DIELECTRIC PERMITTIVITY OF CHALCOGENIDE GLASSES IN CRYSTALLIZATION TEMPERATURE RANGE

*V. M. Rubish*

The temperature dependences of dielectric parameters of chalcogenide glasses on the sulphoiodide antimony basis were investigated. It was shown that anomalies on the dependences  $\epsilon(T)$  and  $\text{tg}\delta(T)$  are connected with glasses transition into polar state followed by their crystallization. The glasses crystallization is accompanied by a sharp increase of dielectric parameters conditioned by formation of crystalline inclusions in glassy matrix which are provided with ferroelectric properties. The size of crystalline inclusions and dielectric permittivity value depend on heat treatment conditions.

**Key words:** chalcogenide glasses, dielectric properties, crystallization, ferroelectric glass-ceramics

## Аннотация

## АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ В ОКРЕСТНОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В. М. Рубиш

Исследованы температурные зависимости диэлектрических параметров халькогенидных стекол на основе сульфидоидида сурьмы. Показано, что аномалии на зависимостях  $\epsilon(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  связаны с переходом стекол в полярное состояние и последующей их кристаллизацией. Кристаллизация стекол сопровождается резким увеличением диэлектрических параметров, обусловленным образованием в стеклообразной матрице кристаллических включений, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Размеры кристаллических включений и величина диэлектрической проницаемости зависят от условий термообработки.

**Ключевые слова:** халькогенидные стекла, диэлектрические свойства, кристаллизация, сегнетоситаллы

## 1. Вступ

Розвиток сучасних технологій і їх випровадження у виробництво ставлять важливу задачу пошуку нових технологічних матеріалів, особливо в наноструктурованому виді, з прогнозованими і керованими параметрами. Унікальні властивості різного типу наноструктур обумовлюють можливості їх практичного застосування в якості функціональних елементів опто-і мікроелектроніки, наносенсорики, середовищ для запису і обробки інформації. В цьому плані значний інтерес представляють стекла на основі сульфидоидида сурми (SbSI), який в кристалічному стані володіє яскраво вираженими сегнетоелектричними властивостями [1, 2]. Дослідження стекол системи Sb-S-I показали [3-5], що в їх матриці при певних співвідношеннях компонентів і умовах термообробки існує можливість формування кристалічних включень заданих розмірів і орієнтації. Зародження і ріст кристалів супроводжується аномаліями на температурних залежностях діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) і тангенса кута діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta$ ). В закристалізованих стеклах системи Sb-S-I, по складу близьких до стехіометричного SbSI, в ділянці температур 270-290 К спостерігається розмитий сегнетоелектричний фазовий перехід. Діелектрична проникність закристалізованих в електричному полі стеккол системи Sb-S-I зростає до 50-70 одиниць, а її температурний коефіцієнт в інтервалі 300-400 К складає  $\sim 0,02-0,04 \text{ K}^{-1}$  [4, 5], що свідчить про можливість одержання в даній системі сегнетоситалів із заданими параметрами. Однак, через високу кристалізаційну здатність розплавів, одержання в даній системі стекол з добре

відтворюваними параметрами пов'язано із значними труднощами [6, 7]. Значно підвищити склоутворювальну здатність сплавів на основі сульфидоидида сурми і, відповідно, розширити коло матеріалів, в яких можливо реалізувати сегнетофазу в склоподібній матриці, можна шляхом введення в SbSI трисульфиду і триселеніду миш'яку, які серед халькогенидних склоподібних напівпровідників є одними із кращих склоутворювачів [8-10].

В даній роботі приведені результати досліджень діелектричних властивостей стекол системи SbSI-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та SbSI-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

## 2. Експериментальна частина

Стекла системи SbSI-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та SbSI-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> готувались методом вакуумного плавлення відповідних сумішей компонентів SbSI, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Маса наважок складала 5-10 г. Синтез шихти SbSI проводився як з елементарних компонентів, так і з попередньо приготованих бінарних сполук Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> і SbI<sub>3</sub>. Сульфидоид сурми отримано у вигляді полікристалічного зливку охолодженням гомогенізованого протягом 72 год. розплавів від 900 К у режимі включеної печі. As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> отримані у склоподібному вигляді охолодженням гомогенізованих протягом 48 год. розплавів від 780 і 800 К на повітрі. Температури гомогенізації розплавів (SbSI)<sub>100-x</sub>(As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub> та (SbSI)<sub>100-x</sub>(As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (x=10; 20) складала 870-920 К, а час гомогенізації — 24-36 год. Періодично розплави перемішувались. Гартування розплавів проводилось у холодну воду.

Методом диференціально-термічного ана-

лізу (ДТА) визначались характеристичні температури теплових ефектів  $T_g$ ,  $T_c$  і  $T_m$  (температури склування, кристалізації і плавлення, відповідно). Вимірювання проводились при швидкостях нагрівання 3 і 10 К/хв і повторювались не менше трьох разів на двох незалежних зразках. Абсолютна похибка вимірювання температур складала  $\pm 2$ К.

Рентгеноструктурні дослідження склоподібних, закриталізованих і кристалічних матеріалів проводились на установці ДРОН-3 з використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання ( $\lambda=1,5418\text{Е}$ ).

Діелектричні параметри ( $\epsilon$  і  $\text{tg}\delta$ ) вимірювались на частоті 1,0 МГц у вимірювальному полі 0,1 В/см в інтервалі 293-500 К. В якості електродів використовувався аквадаг. Похибка вимірювань  $\epsilon$  складала 3%, а  $\text{tg}\delta$  — 10%.

**Результати та їх обговорення**

Дослідження температурних залежностей діелектричних параметрів свіжоприготованих склоподібних зразків показали (рис. 1-3), що при підвищенні температури до  $T_g$  діелектрична проникність і  $\text{tg}\delta$  змінюються відносно слабо. При повторенні циклів нагрівання-охолодження в ділянці температур від кімнатних до  $T_g$  характер залежності  $\epsilon(T)$  не змінюється, а нагрівання до більш високих температур призводить до незворотної зміни  $\epsilon$  і  $\text{tg}\delta$ . Вимірювання  $\epsilon$  і  $\text{tg}\delta$  проводились при швидкості нагрівання  $\sim 10$  К/хв.

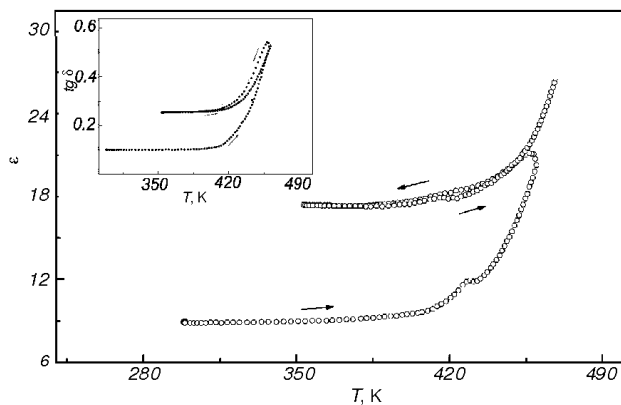


Рис. 1. Температурна залежність  $\epsilon$  і  $\text{tg}\delta$  (вставка) скла  $(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{S}_3)_{10}$ .

Дослідження кривих ДТА показали, що  $T_g$  із збільшенням  $q$  зсувається у високотемпературну область. Для  $q=3$  і 10 К/хв різниця у значеннях  $T_g$  складає  $\sim 5$  К. Зсуваються ( $\sim 10$  К) в область вищих температур при збільшенні  $q$  і

значення температур початку  $T_{c0}$  і максимуму  $T_c$  кристалізації. Значення температур  $T_g$ ,  $T_{c0}$  і  $T_c$  стекол систем  $\text{SbSI}-\text{As}_2\text{S}_3$  і систем  $\text{SbSI}-\text{As}_2\text{Se}_3$ , визначених при  $q=10$  К/хв. приведені в табл.1. При збільшенні концентрації  $\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{As}_2\text{Se}_3$  у складі стекол  $T_g$  і  $T_c$  зростають. При цьому інтенсивність екзотермічних ефектів зменшується. Стекла системи  $\text{SbSI}-\text{As}_2\text{S}_3$  з вмістом  $\text{As}_2\text{S}_3$  більше 50 мол.% не кристалізуються.

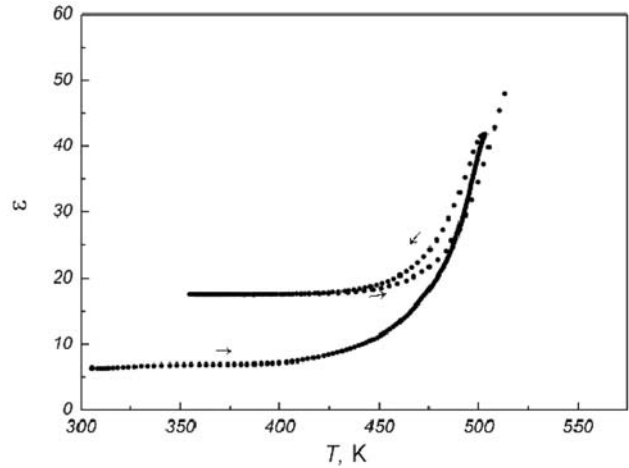


Рис.2. Температурна залежність  $\epsilon$  скла  $(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}$ .

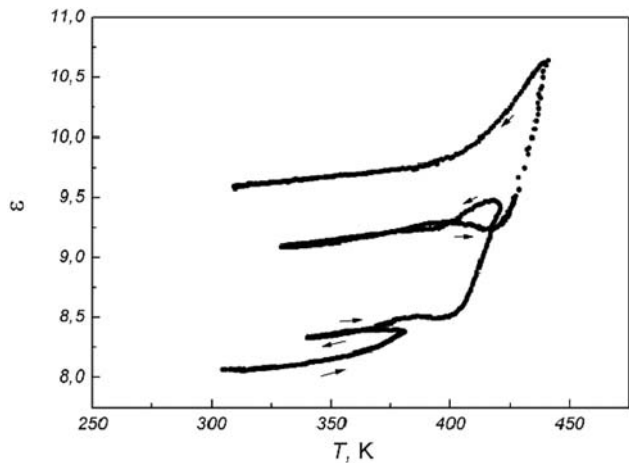


Рис.3. Температурна залежність  $\epsilon$  скла  $(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{10}$ .

В області температур  $T_g-T_c$  проходить незначна зміна нахилу залежності  $\epsilon(T)$ , обумовлена структурною релаксацією при розм'якшенні скла. Для деяких стекол структурна релаксація супроводжується появою плеча на залежностях  $\epsilon(T)$  і  $\text{tg}\delta(T)$  (рис.1 і 3). В області цих же температур виявлена зміна нахилу краю власного поглинання стекол [8, 9].

Кристалізація стекол супроводжується різ-

ким зростанням  $\varepsilon$  і  $\text{tg}\delta$  (рис.1-3). При цьому температурне положення аномалій  $\varepsilon$  і  $\text{tg}\delta$  досить добре співпадає з температурами початку і максимуму кристалізації стекел, визначеними з кривих ДТА ( $q=10$  К/хв.) (табл.1).

Таблиця 1  
Характеристичні температури теплових ефектів стекел

Склад	$T_g$ , К	$T_{c0}$ , К	$T_c$ , К
$(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{S}_3)_{10}$	375	383	419
$(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}$	387	396	429
$(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{10}$	353	368	392
$(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}$	355	385	405

Виникнення кристалічної фази в матриці стекел підтверджується даними мікроструктурного та рентгенофазового аналізів. При спостереженні у поляризаційному мікроскопі в нагрітих вище  $T_c$  стеклах виявлені голкоподібні мікрочастинки включення, розміри яких збільшуються при підвищенні температури і часу відпалу. На дифрактограмах порошків стекел, нагрітих вище температури максимуму кристалізації, чітко проявляються лінії, що свідчать про наявність у стеклах кристалічної фази. На рис.4 приведені дифрактограми свіжоприготованого (крива 1) і закристалізованого протягом 1 год. при 423 К (крива 2) скла  $(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}$  та полікристалічного SbSI (крива 3). Видно, що положення ліній на дифрактограмах закристалізованого скла і кристалу добре співпадають. Аналогічна картина спостерігається і для всіх інших вивчених матеріалів. Це свідчить про те, що структура фази, яка виникає в матриці скла при його кристалізації, відповідає структурі кристалічного сульфйодиду сурми. Дане припущення підтверджується результатами досліджень спектрів комбінаційного розсіювання світла свіжоприготованих і закристалізованих стекел [10, 11]. КР спектри всіх закристалізованих протягом 1 год. при  $T = T_c$  стекел систем  $\text{SbSI}-\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{SbSI}-\text{As}_2\text{Se}_3$  містять гострі смуги при 108-110, 138-140 і 318-320  $\text{cm}^{-1}$ . Для полікристалічного SbSI максимумами цих смуг знаходяться при 108, 138 і 318  $\text{cm}^{-1}$ .

В [10, 11] було показано, що в інтервалі температур  $T_g-T_c$  у розупорядкованій матриці стекел систем  $\text{SbSI}-\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{SbSI}-\text{As}_2\text{Se}_3$ , побудованій тільки бінарними структурними угрупованнями  $\text{SbS}_{3/2}$ ,  $\text{AsS}_{3/2}$ ,  $\text{AsSe}_{3/2}$ ,  $\text{SbI}_3$  і  $\text{AsI}_3$ , проходить розрив і перемикання хімічних зв'язків

Sb-S, As-S, Sb-I, As-I та інших і утворення потрійних ланцюжкових угруповань  $\text{SbS}_{2/2}\text{I}$ , які формують кристалічну ґратку SbSI [13]. При цьому скло переходить у полярний стан, який характеризується підвищеними значеннями  $\varepsilon$ . При  $T \approx T_{c0}$  проходить формування наночастинок включень SbSI у матриці стекел, а при  $T > T_{c0}$  — зростання їх розмірів. Цей процес супроводжується значним збільшенням діелектричної проникності (рис.1-3).

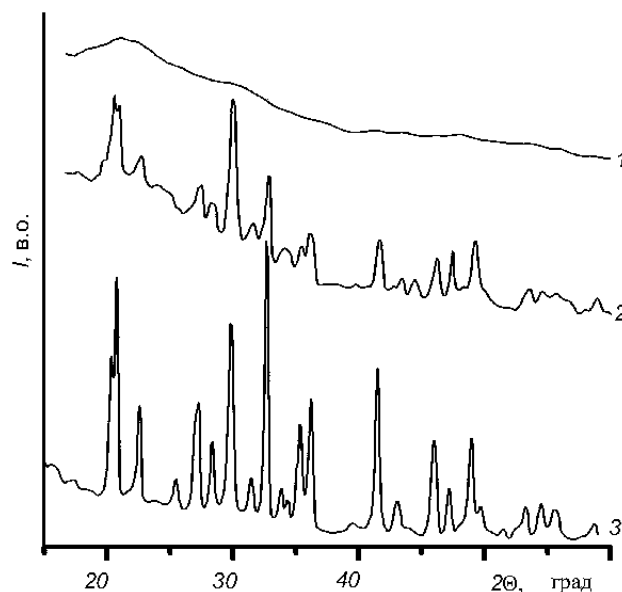


Рис.4. Дифрактограми свіжо загартованого (1) і закристалізованого (2) при  $T=423$ К протягом 1 год. скла  $(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}$  та полікристалічного SbSI (3).

Залежності  $\varepsilon(T)$  і  $\text{tg}\delta(T)$ , приведені на рис.1-3, виміряні у неперервному режимі нагрівання-охолодження. Видно, що процесом кристалізації, а, відповідно, і величиною  $\varepsilon$ , можна керувати зміною температури відпалу. Зростає діелектрична проникність і при збільшенні часу відпалу [8, 11].

Приведені результати свідчать про можливість одержання сегнетоситалів із заданими параметрами у системах  $\text{SbSI}-\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{SbSI}-\text{As}_2\text{Se}_3$  шляхом направленої кристалізації склоподібних сплавів у різних режимах термобробки.

## Висновки

Аномалії на температурних залежностях діелектричних параметрів стекел у системах  $\text{SbSI}-\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{SbSI}-\text{As}_2\text{Se}_3$  зв'язані з переходом стекел у полярний стан і наступною їх кристалізацією. Полярний стан виникає у результаті структу-

рної релаксації скла при його розм'якшенні, яка супроводжується розривом і перемиканням хімічних зв'язків у бінарних структурних угрупованнях, що формують матрицю стекел, і утворенням потрійних ланцюжкових структурних одиниць  $SbS_{2/2}I$  з високою поляризованістю. Кристалізація стекел супроводжується різким зростанням  $\epsilon$  і  $tg\delta$ . Структура фази, яка виникає в матриці стекел вказаних систем при їх кристалізації, відповідає структурі кристалічного  $SbSI$ . Розміри кристалічних включень і величина діелектричної проникності зростають при підвищенні температури відпалу.

### Література

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоелектрики типа  $A^V B^VI C^{VII}$ . — М.: Наука, 1982. — 228 с.
2. Audzijonis A., Grigas J., Kajokas A., Kvedaravicius S., Paulikas V. Origin of ferroelectricity in  $SbSI$  // *Ferroelectrics*. — 1998. — V.219. — P.37-45.
3. Rubish V.M. Thermostimulated relaxation of  $SbSI$  glass structure // *J. of Optoelectronics and Advanced Mat.* — 2001. — V.3, №4. — P.941-944.
4. Rubish V.M., Dobosh M.B., Rubish, V.V., Shtets P.P., Horvat A.A. Ferroelectric glass-ceramic based on glasses of antimony-sulphur-iodine system // *Abst. VI Ukrainian — Polish and II East — European Meeting on Ferroelectrics Physics (UPEMEP 2002)*. — Uzhgorod — Synjak, Ukraine. — 2002. — P.79
5. Шпак А.П., Рубіш В.М. Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми. — К.: ІМФ НАНУ, 2006. — 120с.
6. Rubish V.M., Dobosh M.B., Shtets P.P., Shpak I.I., Rubish V.V., Yurkin I.M., Semak D.G., Fedelech V.I. Crystallization parameters of non-crystalline antimony chalcogenides // *J. Phys.Studies*. — 2004. — V.8, №2. — P.178-182.
7. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. — М.: Мир, 1986. — 556 с.
8. Рубіш В.М., Гураніч О.Г., Леонов Д.С. Формування сегнетоелектричних включень в матриці халькогенідного скла // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. — 2005. — Т.3, №4. — С.911-920.
9. Шпак А.П., Рубіш В.М., Гураніч О.Г. Наноструктурні матеріали на основі халькогенідних стекел // *Мат. Міжнар. науково-практ. конф. "Структурна релаксація у твердих тілах"*. — Вінниця, Україна. — 2006. — С.97-98.
10. Shpak A.P., Rubish V.M., Mykaylo O.A., Guranich O.G., Rubish V.V., Stefanovich V.A., Guranich P.P., Rigan M.Yu. Nanostructural ferroelectric materials basis on chalcogenide glasses // *Abstr. 1<sup>st</sup> Intern. Symposium on Innovations in Advanced Materials for Electronics & Optics (ISIAMEO — 1)*. — La Rochelle, France. — 2006. — V.3. — P.7.
11. Шпак А.П., Рубіш В.М. Наноструктурні сегнетоелектричні матеріали на основі халькогенідних стекел // *Тези доповідей 2-ої Міжнар. науково-техн. конф. "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ — 2)"*. — Одеса, Україна. — 2006. — С.34.
12. Рубіш В.М., Гураніч О.Г., Стефанович В.А., Гасинец С.М., Шпирко Г.М., Штец П.П., Гураніч П.П. Динаміка структури і оптичних параметрів стекел системи  $As_2S_3-SbSI$ . // *Мат. Між нар. науково-практ. конф. "Структурна релаксація у твердих тілах"*. — Вінниця, Україна. — 2006. — С.144-145.
13. Grigas J., Talik E., Lazauskas V. Splitting of the XPS in ferroelectric  $SbSI$  crystals // *Ferroelectrics*. — 2003. — V.284. — P.147-160.