

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ СИСТЕМИ (As₂S₃)₂₅(SbSI)₇₅

Р.Р. Росул

Кафедра твердотільної електроніки

Досліджено діелектричну проникність та тангенс діелектричних втрат стекол (As₂S₃)₂₅(SbSI)₇₅ в околі температур розм'якшення та кристалізації. Виявлено наявність незворотних змін діелектричних властивостей досліджуваних стекол, що пов'язуються з утворенням кристалічних включень сульфйодиду сурми у матриці скла.

Досліджено температурну поведінку краю оптичного поглинання, встановлено що у формуванні краю, значну роль відіграє електрон-фононна взаємодія.

При цьому процесом кристалізації можна керувати зміною режимів термообробки матеріалів. Відповідно, можна керувати розмірами кристалічних включень і величинами діелектричних параметрів.

ВСТУП

Стекла системи (As₂S₃)_x(SbSI)_{100-x} є новими халькогенідними матеріалами [1, 2]. В матриці стекол даної системи при певних співвідношеннях компонентів і умовах термообробки існує можливість реалізації кристалічних включень сульфйодиду сурми (SbSI) певних розмірів і орієнтації з сегнетоелектричними властивостями [3-5], що перспективно для створення на їх основі сегнетоситалів із заданими параметрами. Кристали SbSI є сегнетоелектриками [6-10], в яких при T=21°C реалізується фазовий перехід першого роду, і які характеризуються сильною анізотропією електрофізичних та оптичних властивостей. Крім

цього, на сьогоднішній час є актуальним дослідження та вивчення властивостей наноматеріалів, завдяки перспективам їх широкого використання в якості елементів електронної техніки, для систем запису інформації, тощо. Можливість формування кристалічних нановключень SbSI в матриці халькогенідного скла системи $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{SbSI})_{100-x}$ зумовлює актуальність вивчення процесів кристалізації в даних матеріалах.

В даній роботі проведено дослідження температурної поведінки краю фундаментального поглинання та діелектричних властивостей стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{25}(\text{SbSI})_{75}$ в околі температур розм'якшення та кристалізації.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Діелектрична проникність ϵ кристалів визначалась із результатів експериментальних вимірювань електроємності зразків і розраховувалась за формулою для плоского конденсатора. Електроємність та тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ зразків безпосередньо вимірювались за допомогою моста змінного струму Е7-12 на частоті 1 МГц. Процес вимірювання діелектричних параметрів кристалів проводився на автоматизованій установці. Відносна похибка при вимірюванні електроємності складала 0,2 – 0,4 %, а при вимірюванні $\text{tg}\delta$ - 3-5 %. Для досліджень були виготовлені зразки у вигляді пластин з розмірами $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$, на які наносилися графітові контакти. Швидкість зміни температури складала 0,5 К/хв.

Для оптичних досліджень спектрів поглинання використовувався дифракційний монохроматор МДР-2. Роздільна здатність монохроматора становить близько $1 \cdot 10^{-3} \text{ еВ}$. Для температурних досліджень використовується термостат, в якому температура контролюється за допомогою мідь-константової термопари. У ролі джере-

ла випромінювання використовується лампа розжарювання, а в ролі приймача випромінювання – фоточутлива напівпровідникова матриця. Відносна похибка у визначенні коефіцієнта поглинання $\Delta\alpha/\alpha$ не перевищувала 10% при $0.3 \leq \alpha d \leq 3$, де d – товщина зразка.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Дослідження спектральних залежностей коефіцієнта поглинання стекел $(As_2S_3)_{25}(SbSI)_{75}$ показали, що край поглинання в даних матеріалах має експоненціальну форму. При цьому температурна зміна краю поглинання досліджених стекел в області температур $T < T_g$ (де T_g - температура розм'якшення) описується правилом Урбаха:

$$a = a_0 \exp \frac{\sigma(T)}{kT} (hv - E_0) \quad (1)$$

де a_0 , E_0 , $\alpha(T)$ - параметри співвідношення Урбаха, причому $\sigma(T)/kT = W$. Для скла $(As_2S_3)_{25}(SbSI)_{75}$ точка збіжності залежностей $\ln\alpha(hv)$ знаходиться при значенні $\alpha_0 = 6570 \text{ см}^{-1}$. Цьому значенню відповідає величина $E_0 = 2,18 \text{ еВ}$.

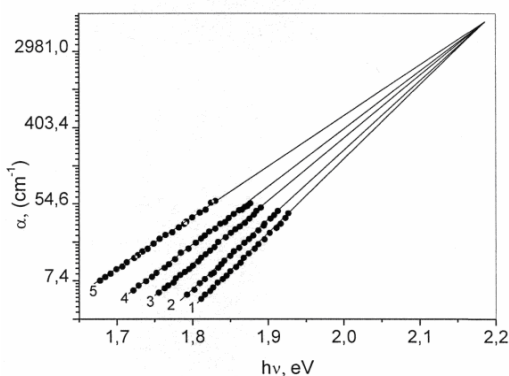


Рис. 1. Температурні залежності краю поглинання стекел $(As_2S_3)_{25}(SbSI)_{75}$: 1-293К, 2-322К, 3-349К, 4-380К, 5-420К.

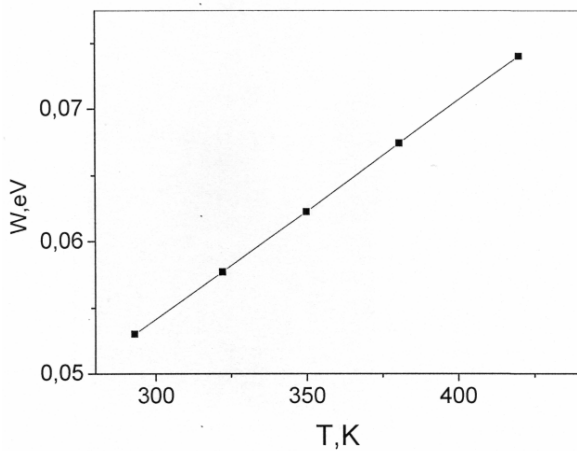


Рис. 2. Температурна залежність параметру правила Урбаха W стекол $(As_2S_3)_{25}(SbSI)_{75}$.

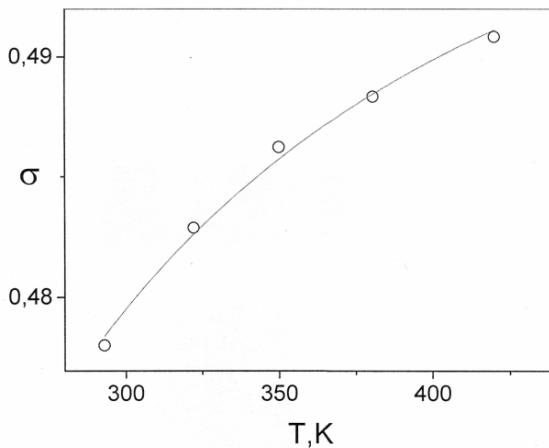


Рис. 3. Температурна залежність параметру правила Урбаха σ стекол $(As_2S_3)_{25}(SbSI)_{75}$.

Температурна залежність параметру W представлена на рисунку 2. Як видно з рисунку, параметр W зростає із збільшенням температури, що свідчить про збільшення розупорядкування структури. Пояснення такої поведінки температурних залежностей краю поглинання можна дати з позицій структури даних матеріалів. При порівняно низьких температурах структурні угруповання, які формують матрицю стекол $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ «заморожені», а при температурах з інтервалу T_g-T_c отримують деяку вільність обертання, що дозволяє атомам, які входять у склад цих угруповань, зміщуватися на невеликі відстані. При протіканні цього процесу в деякий момент атоми сурми, сірки та йоду опиняються в таких позиціях, що стає можливим розрив та перебудова хімічних зв'язків Sb-S, Sb-I, As-I, As-S в бінарних структурних у групуваннях з утворенням потрібних ланцюжкових структурних одиниць $SbS_{2/2}I$ характерних для кристалічного SbSI.

Аналіз залежності $\sigma(T)$ показав, що з ростом температури параметр $\sigma(T)$ зростає (рис. 3): і апроксимується формулою:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{hv_0} th \frac{hv_0}{2kT} \quad (2)$$

Тут σ_0 - константа, яка характеризує силу електрон-фононої взаємодії: hv_0 - 0,02 eV енергія ефективного фонуна, який формує край поглинання. Значення σ_0 для стекол $(As_2S_3)_{25}(SbSI)_{75}$ складають $\sigma_0=0,504$.

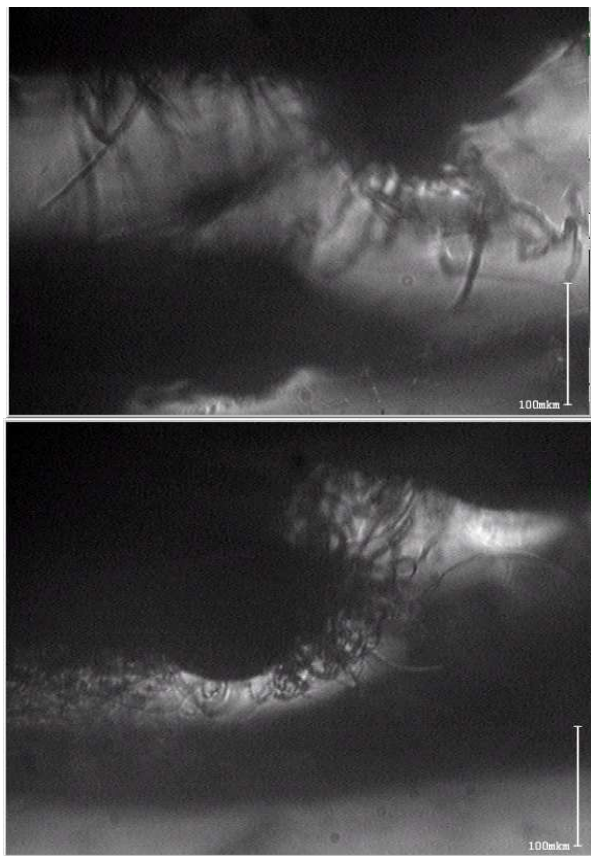


Рис. 4. Формування кристалів SbSI в матриці скла $(As_2S_3)_{25}(SbSI)_{75}$ після двох годин відпалу (зображення збільшено в 300 разів).

Після тривалого відпалу при температурі 490К в даних матеріалах формуються кристали SbSI. Вигляд даних кристалів в області центрів кристалізацій приведений на рисунку 4. Видно характерну для SbSI голчасту структуру утворень з розмірами кристалів до 100 мкм.

Процесом кристалізації можна керувати зміною режимів термообробки матеріалів. Отже, можна керувати розмірами кристалічних включень і величинами діелектричних параметрів. При витримці стекол в області температури розм'якшення, проявляються процеси сегрегації з утворенням кристалів сульфойодиду сурми. При цьому розміри та кількість кристалів зростає із збільшенням часу відпалу.

Кристали SbSI є одновісними сегнетоелектриками і характеризуються сильною анізотропією властивостей та голчатою структурою. Перспективним завданням може стати формування упорядкованих структур кристалів у матриці скла.

Досліджені температурні залежності діелектричної проникності і тангенса діелектричних втрат стекол $(As_2S_3)_{25}(SbSI)_{75}$ на частоті 1МГц.

При підвищенні температури до температури розм'якшення T_g (для стекол $(As_2S_3)_{25}(SbSI)_{75}$ величина T_g рівна 370К) діелектрична проникність та діелектричні втрати змінюються відносно слабо. Нагрівання до вищих температур призводить до суттєвих та незворотних змін ϵ і $tg\delta$. При цьому спостерігається експоненціальне зростання діелектричної проникності ϵ та зростання діелектричних втрат $tg\delta$, яке пов'язується зі зростанням рухливості структурних одиниць.

Слід відмітити також, що кристали SbSI є одновісними сегнетоелектриками і характеризуються сильною анізотропією діелектричних властивостей [8-10]. Тому величина ϵ в отриманій після витримки стекол $(As_2S_3)_{25}(SbSI)_{75}$ при температурах вищих за T_g , повинна сильно залежати від орієнтації мікрокристалів SbSI в загальній матриці з низьким значенням діелектричної проникності. Температурні залежності діелектричної проникності та тангенсу діелектричних втрат представлені на рисунках 5 - 8.

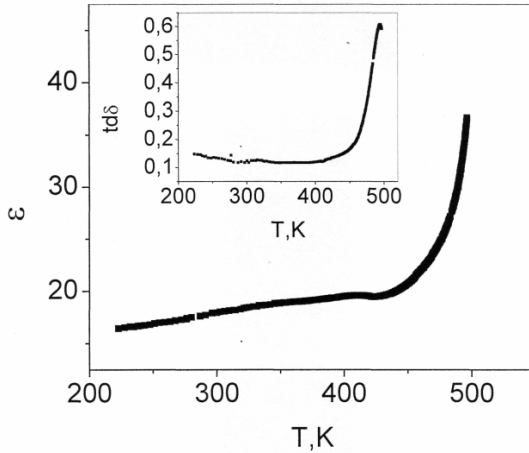


Рис. 5. Температурна залежність ϵ та $\text{tg}\delta$ стекл $(\text{As}_2\text{S}_3)_{25}(\text{SbSI})_{75}$ без відпалу.

Відпал даних матеріалів проводився протягом 45 та 90 хвилин. Після відпалу, діелектрична проникність в даних матеріалах суттєво зростає (від 18 до 44 при температурі 300К).

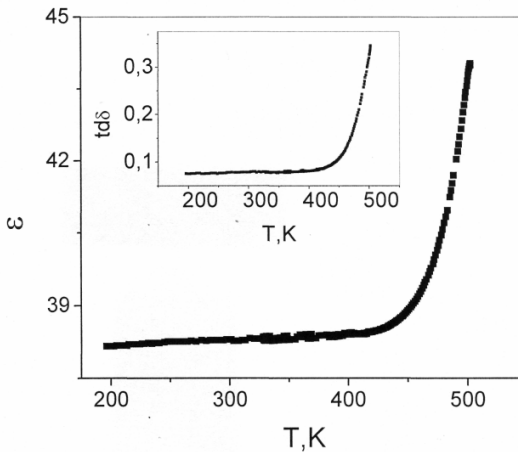


Рис. 6. Температурна залежність ϵ та $\text{tg}\delta$ стекл $(\text{As}_2\text{S}_3)_{25}(\text{SbSI})_{75}$ при відпалі 45хв.

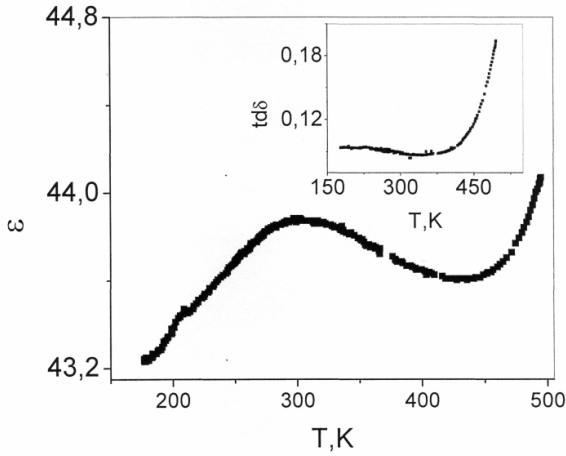


Рис. 7. Температурна залежність ϵ та $\text{tg}\delta$ скла (As₂S₃)₂₅(SbSI)₇₅ при відпалі 90хв.

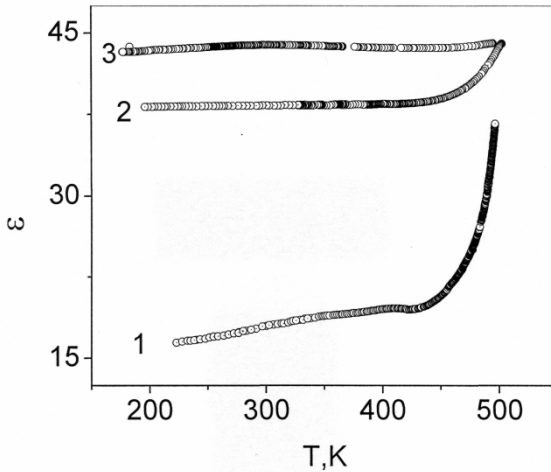


Рис. 8. Температурна залежність ϵ та $\text{tg}\delta$ скла (As₂S₃)₂₅(SbSI)₇₅ при різних часах відпалу: 1 - 0хв. 2 - 45хв. 3 - 90хв.

При відпалі даних стекел більше 90 хв., на графіку залежності діелектричної проникності рис. 7, спостерігається максимум, що відповідає фазовому переходу кристалічного SbSI . Приведені залежності, вказують на значне зростання діелектричних втрат в області розм'якшення.

Такі величини, як температура відпалу, час відпалу, неоднорідність температури зразка сильно впливають на розміщення, розміри, форму, щільність розташування кристалічних включень. Отже, варіацією цих величин можна, в широких межах, змінювати діелектричної параметри даних матеріалів.

Автор висловлює вдячність професору В.М. Рубішу за надані зразки та обговорення результатів.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено діелектричну проникність та тангенс діелектричних втрат стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{25}(\text{SbSI})_{75}$ в околі температур розм'якшення та кристалізації.
2. Досліджено температурну поведінку краю оптичного поглинання. Фундаментальний край поглинання стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{25}(\text{SbSI})_{75}$ описується правилом Урбаха. У формуванні краю поглинання переважаюча роль належить електрон-фононній взаємодії.
3. Виявлено наявність незворотних змін діелектричних властивостей досліджуваних стекел, що пов'язуються з утворенням кристалічних включень сульфойодиду сурми у матриці скла.
4. Процесом кристалізації можна керувати зміною режимів термообробки матеріалів. Отже, можна керувати розмірами кристалічних включень і величинами діелектричних параметрів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Рубіш В.М. Особливості одержання і кристалізації стекол на основі сульфойодиду сурми. Фізика і хімія твердого тіла Т. 8, № 1 2007.– С. 35-40.
2. Шпак А.П., Рубіш В.М. Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми. ІМФ НАНУ, К. 2006, –120 с.
3. Рубіш В.М., Гуранич О.Г., Леонов Д.С. Формування сегнетоелектричних включень в матриці халькогенідного скла. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – Т.3, №4,2005. – С. 911-920.
4. Рубіш В.М., Гуранич О.Г., Стефанович В.А., Гасинец С.М., Шпирко Г.М., Штец П.П., Гуранич П.П. Динамика структури и оптических параметров стекол системы As_2S_3-SbSI , Мат. Між нар. науково-практ. конф. „Структурна релаксація у твердих тілах”, Вінниця, Україна, 2006.– С. 144-145.
5. Rubish V.M., Guranich O.G., Stefanovich V.O. Raman study of glasses and nanostructures of their basis in As-Sb-S-I systems. Mat. intern. Meeting „Clusters and nanostructured materials (CNM 2006)”, Uzhgorod,Ukraine, 1, 2006, – P. 319.
6. Grigas J., Talik E., Lazauskas V. Splitting of the XPS in ferroelectric SbSI crystals, Ferroelectrics, 284, 2003. – P. 147-160.
7. Lazauskas V., Nelkinas V., Grigas J., Talik E., Gavryushin V. Electronic structure of valence band of ferroelectric SbSI crystals. Lithuanian J. of Physics, 46(2), 2006. – P. 205-210.
8. Задорожная Л.А., Ляховицкая В.А., Беляев Л.М. Кристаллография, т.18, вып. 3, 1973. — 579 с.
9. Наконечный Ю.С., Горват А.А., Ляховицкая В.А. и др. Кристаллография, т. 24, вып. 4, 1979. – 793 с.
10. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа $AV^VI C^{VII}$. М.: Наука, 1982. – 228 с.