

СТРУКТУРА БЛИЖНЬОГО ПОРЯДКУ У СКЛАХ СИСТЕМИ $Sb_2S_3 - SbI_3$

В.М. Рубіш, П.П. Штець, В.В. Рубіш, Д.Г. Семак

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

Методами довгохвильової ІЧ- та КР-спектроскопії і дифракції рентгенівських променів досліджена структура ближнього порядку стекол системи $Sb_2S_3 - SbI_3$. Визначені види зв'язків, основні структурні одиниці і обчислені структурні параметри. Запропонована модель „квазіевтектичної” будови стекол.

Володіючи сукупністю унікальних фізичних властивостей халькогенідні склоподібні матеріали становлять значний інтерес як для практичного застосування, так і для вирішення ряду принципівих проблем фізики неупорядкованого стану. Перспективними в цьому плані є скла системи $Sb-S-I$, оскільки сполуки, які існують в даній системі, наділені сегнетоелектричними і сегнетоеластичними властивостями, спіновим і дипольним впорядкуванням, високою фотопровідністю і світлочутливістю, специфічними оптичними властивостями.

У більшості випадків фізичні властивості кристалічних матеріалів визначаються їх структурою. Перехід до склоподібного стану супроводжується зникненням дальнього порядку в розміщенні атомів і суттєвій зміні фізичних властивостей. У цьому випадку властивості стекол визначаються ближнім порядком.

Для одержання інформації про структурно-хімічну поведінку атомів і атомних угруповань, які беруть участь в побудові сітки скла, а також динаміки структури ближнього порядку стекол системи $Sb-S-I$ (вивчався квазібінарний розріз $Sb_2S_3 - SbI_3$), досліджені криві радіального розподілу атомів (КРРА), довгохвильові ІЧ-спектри та спектри комбінаційного розсіювання (КР) світла.

Дослідження коливних спектрів стекол проводились при $T=300$ К по методикам, приведеним в [1,2]. Вимірювання кривих

інтенсивності розсіювання рентгенівських променів $I(s)$ проводились по методиці описаній у [3]. Значення $I(s)$ визначалось в діапазоні параметра s ($s = 4\pi \sin\theta/\lambda$) від 1,0 до 7,8 \AA^{-1} . Зйомка проводилась у вакуумованій камері в $CuK\alpha$ - випромінюванні ($\lambda=1,54$ \AA). Експериментальна дифрактограма виправлялася на поляризацію і поглинання у зразку, а також геометричний фактор. Приведення експериментальних значень $I(s)$ до електронних одиниць проводилось їх нормуванням по методу Вайнштейна [3]. Нормуючий множник k визначався по формулі

$$k = \frac{\int_0^{s_{\max}} [F^2(s) + I_H(s)] s^2 ds}{\int_0^{s_{\max}} I_H(s) s^2 ds}$$

Тут $I_H(s)$ – інтенсивність некогерентного випромінювання; $F^2(s)$ – фактор незалежного розсіювання рентгенівського випромінювання сплавом. ($F^2(s) = c_1 f_1^2(s) + c_2 f_2^2(s)$, де c_1, c_2 – атомні доли компонентів; f_1, f_2 – атомні фактори розсіювання компонентів).

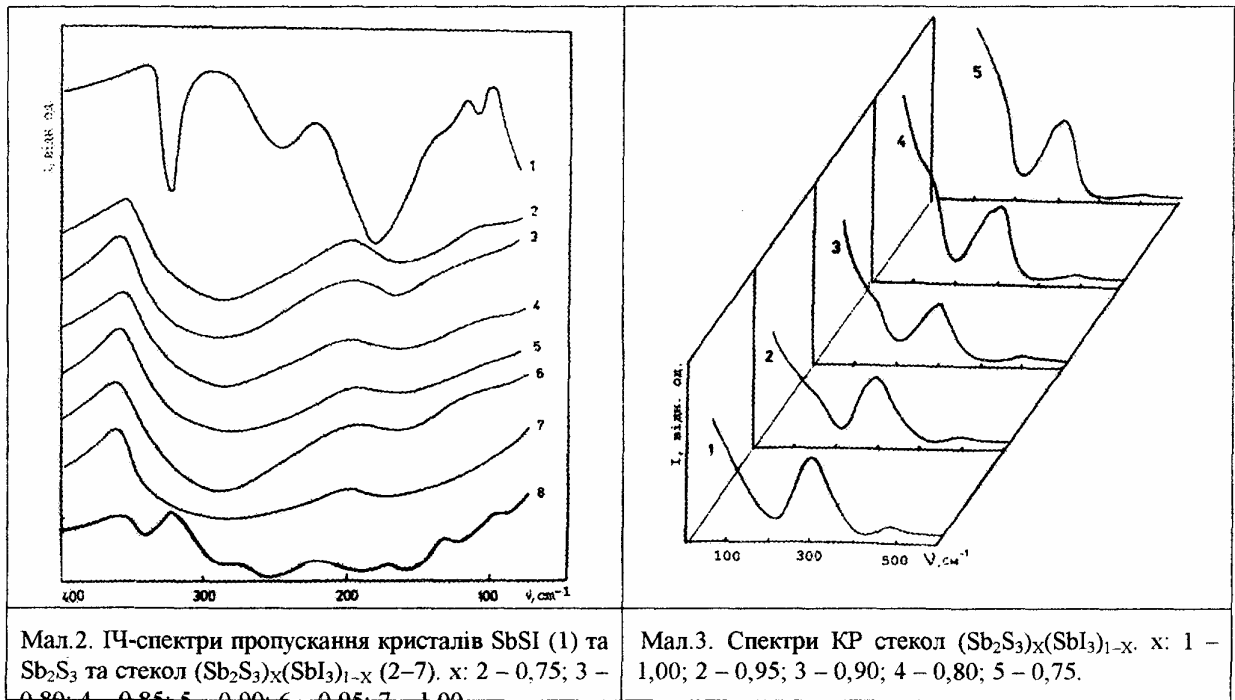
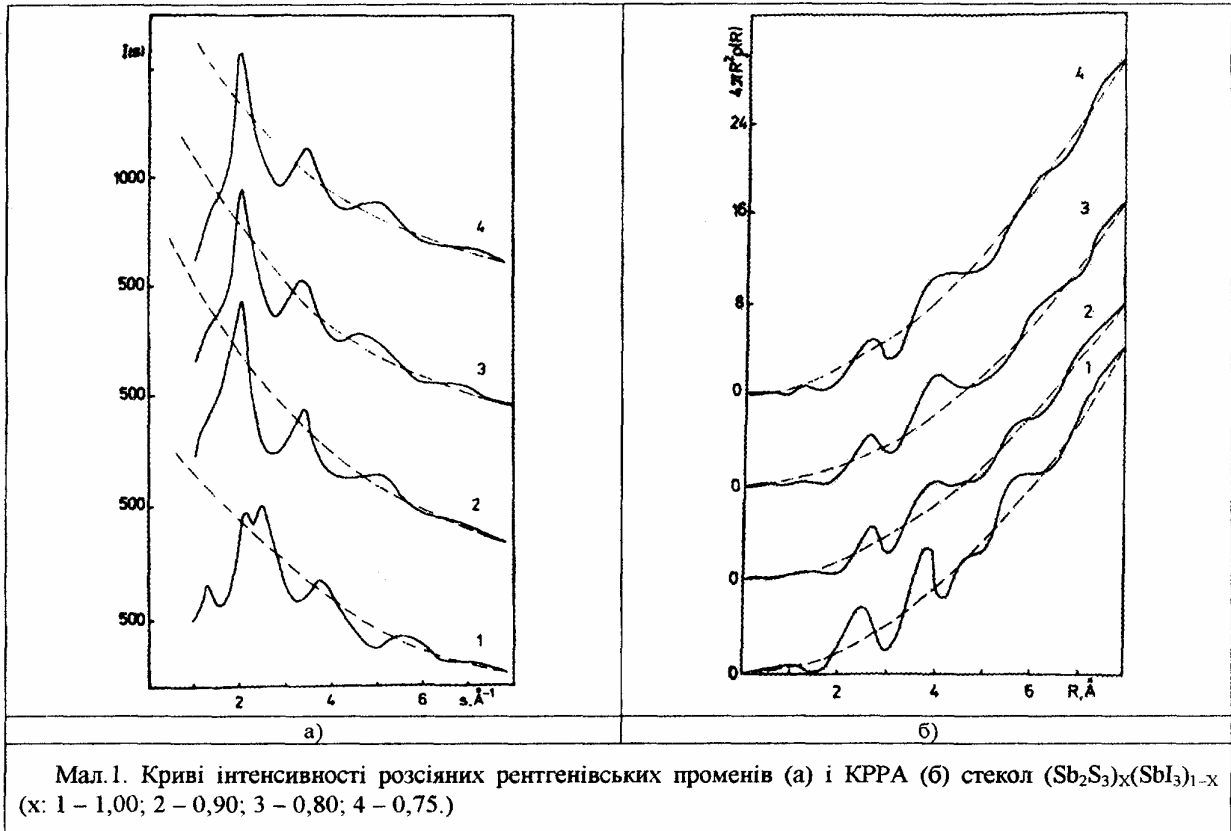
Параметри ближнього порядку визначались по максимумах КРРА, розрахованих з експериментальних значень $I(s)$ згідно Фур'є-перетворення:

$$4\pi R^2 \rho(R) = 4\pi R^2 \rho_0 + \frac{2R}{\pi} \int_0^{\infty} [i(s) - 1] s \sin sR ds$$

Тут $i(s) = I_H(s) / [NF^2(s) - 1]$ – структурний фактор рентгенівського випромінювання N атомами.

Приведені до електронних одиниць криві інтенсивності розсіювання рентге-

нівських променів $I(s)$ і розраховані по ним КРРА приведені на мал.1, а ІЧ- і КР-спектри – на мал. 2 і 3, відповідно. Параметри ближнього порядку, визначені із кривих КРРА, приведені в таблиці 1.



0,80; 4 – 0,85; 5 – 0,90; 6 – 0,95; 7 – 1,00.

 Таблиця 1. Параметри ближнього порядку стекол системи $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{SbI}_3)_{1-x}$

x, мол. %	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$R_3, \text{Å}$	$R_4, \text{Å}$	A_1	A_2
1,00	2,50	3,85	4,65	5,80	3,20	11,00
0,90	2,70	3,95	4,60	5,70	2,70	9,20
0,80	2,70	4,00	4,60	5,90	3,10	10,30
0,75	2,80	3,90	4,70	4,70	3,50	12,10

КРРА склоподібного Sb_2S_3 характеризується трьома чіткими максимумами при $R_1 = 2,50 \text{ Å}$, $R_2 = 3,8 \text{ Å}$, $R_3 = 4,64 \text{ Å}$. Значення R_1 , близьке до суми ковалентних радіусів атомів Sb і S, свідчить про те, що найближчими сусідами в склоподібному трисульфіді антимонію є різноіменні атоми. Величини площ під максимумами КРРА (A_i) і координаційних чисел ($Z_S(\text{Sb}) = 4,0$; $Z_{\text{Sb}}(\text{S}) = 2,4$) [5,6] свідчать про те, що матриця скла Sb_2S_3 побудована тригональними пірамідами SbS_3 , зв'язаними у неперервну сітку за допомогою двічі координованих атомів сірки. В той же час в сітці скла є значна кількість структурних угруповань, в яких реалізуються гомополярні зв'язки S–S і Sb–Sb. Про це свідчать результати вивчення коливних спектрів склоподібного Sb_2S_3 (мал.2, крива 7 і мал.3, крива 1). КР-спектр виявляє смуги при 155, 200, 290 і 480 см^{-1} , а ІЧ-спектр – при 290 і 190 см^{-1} . Слід відмітити, що смуги при 155 і 200 см^{-1} були виявлені при дослідженні КР-спектрів в „геометрії на відбивання” [1]. Основна смуга в ІЧ- і КР-спектрах скла Sb_2S_3 знаходиться при 290 см^{-1} і зв'язана з коливаннями пар атомів антимонію і сірки в тригональних пірамідах $\text{SbS}_{3/2}$. Інші смуги визначаються гомополярними зв'язками: Sb–Sb (155 см^{-1}), S–S (200 і 480 см^{-1}) [1,2].

Введення SbI_3 в Sb_2S_3 приводить до зміни коливних спектрів стекол. Побудова фонових спектрів проходить по двомодовій схемі. В КР-спектрах йодомістких стекол з'являється смуга при 165 см^{-1} (мал.3, криві 2–5), обумовлена коливаннями пар атомів антимонію і йоду в структурних угрупованнях SbI_3 . При зби-

льшенні вмісту йоду в складі склоподібних сплавів її інтенсивність помітно зростає, а інших зменшується, причому для скла $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,90}(\text{SbI}_3)_{0,10}$ смуги при 200 і 155 см^{-1} вже не спостерігаються. Аналогічно змінюються і ІЧ-спектри стекол системи Sb–S–I (мал.2, криві 2–7). Слід відмітити суттєву відмінність ІЧ-спектрів стекол $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{SbI}_3)_{1-x}$ і кристалів Sb_2S_3 та SbI_3 (мал.2, криві 1,8). Як в КР-спектрах, так і в ІЧ-спектрах не виявлено смуг, які могли б свідчити про наявність в йодомістких склах даної системи потрійних структурних угруповань. Про малу ймовірність утворення потрійних структурних одиниць в склах свідчать монотонний характер концентраційної залежності поляризованості стекол [2], а також факт відсутності твердих розчинів в системі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SbI}_3$ [7]. Це дозволяє нам висловити припущення про „квазіевтектичну” (або мікрогетерогенну) будову стекол системи Sb–S–I. Матриця скла побудована в основному структурними угрупованнями SbS_3 і SbI_3 . Порівняно низькі температури склування стекол даної системи [8,9] свідчать на користь молекулярного характеру взаємодії між елементами „квазіевтектики”.

Дане припущення підтверджується результатами рентгенографічних досліджень (мал.1 а і б, криві 2–4). На залежностях $I(s)$ стекол $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{SbI}_3)_{1-x}$ відсутній пік в області малих значень s (1,2 Å^{-1}), характерний для склоподібного Sb_2S_3 , і зв'язаний з наявністю в матриці скла великих розсіюючих структурних комплексів. Цей пік вироджений в невеликий злом на висхідній вітці головного максимуму, який для всіх йодомістких

стекол локалізований при $2,1 \text{ \AA}^{-1}$. Другий і третій максимуми знаходяться при $3,4$ і $5,0 \text{ \AA}^{-1}$. Введення SbI_3 в Sb_2S_3 приводить до зміщення першого максимуму кривої РРА від $2,5$ для Sb_2S_3 до $2,8 \text{ \AA}$ для $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}$. В область, обмежену під першим максимумом, попадають відстані зв'язків Sb-I , Sb-S і Sb-Sb . Із збільшенням вмісту SbI_3 у складі стекол площі A_i під першим і другим координаційними максимумами збільшуються (A_1 – від $2,7$ для $x=0,90$ до $3,5$ од. для $x=0,75$, A_2 – від $9,2$ до $12,1$ од. для тих же складів), тоді як значення радіусів координаційних сфер практично не змінюються. Якщо в якості компонентів системи взяти Sb_2S_3 і SbI_3 з урахуванням їх концентраційного вмісту в сплавах, то радіус першої координаційної сфери R_1 і її площі A_1 можна обчислити [3].

В рамках „квазівтектичної” моделі

$$R_{1\text{cнл}} = c_1 k_1^2 R_1 + c_2 k_2^2 R_2,$$

1. В.М. Рубиш, В.А. Стефанович, П.П. Штец и др., ЖПС, **52**, 53 (1990).
2. И.Д. Туряница, Л.К. Водопьянов, В.М. Рубиш и др., ЖПС, **44**, 798 (1986).
Ю.Г. Полтавцев. Структура полупроводниковых сплавов, Металлургия, Москва, (1984), 176.
3. Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Физматгиз, Москва, (1961), 863.
4. И.Д. Туряница, Т.Н. Мельниченко, В.М. Рубиш и др., В сб.: Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника, Ужгород, №6, 92, (1988).

$$A_{1\text{cнл}} = c_1 k_1^2 z_1(1) + c_2 k_2^2 z_2(2),$$

де c_1 і c_2 – концентрації компонентів Sb_2S_3 і SbI_3 ; k_1 і k_2 – нормуючі множники; z_1 і z_2 – координаційні числа. Обчислені значення R_1 складають $2,75 \text{ \AA}$ для $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,90}(\text{SbI}_3)_{0,10}$ та $2,90 \text{ \AA}$ для $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}$ і добре узгоджуються з експериментально визначеними. Значення ж A_1 , обчислені в рамках даної моделі, дещо відрізняються від експериментальних (наприклад, для скла $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,90}(\text{SbI}_3)_{0,10}$ $A_1=4,8$ од., а для скла $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,75}(\text{SbI}_3)_{0,25}$ – $4,9$ од.). Ці відмінності можуть бути зв'язані з ефектом обриву при розрахунку КРРА. Розраховані значення R_1 і A_1 в рамках інших моделей не узгоджуються з експериментом.

Таким чином, результати дослідження коливних спектрів і кривих радіального розподілу атомів свідчать про допустимість „квазівтектичної” моделі для описання структури ближнього порядку стекол системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SbI}_3$.

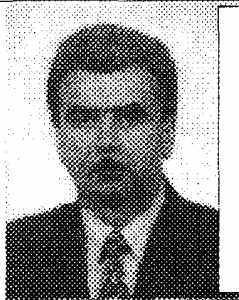
5. В.М. Рубиш, П.П. Штец, В.А. Стефанович и др. В сб.: Структура, физико-химические свойства и применение некристаллических полупроводников, Ужгород, 1, 79, (1989).
6. Б.А. Поповкин, В.А. Трифонов, В.А. Ляховицкая и др., Докл. АН СССР, **215**, 603, (1974).
7. И.Д. Туряница, Т.Н. Мельниченко, П.П. Штец и др., Неорганические материалы, **22**, 2047, (1986).
8. И.Д. Туряница, А.А. Горват, В.М. Рубиш и др., ФТТ, **27**, 934, (1985).

THE SHORT-ORDER STRUCTURE OF GLASSES IN $Sb_2S_3 - SbI_3$ SYSTEM

V.M. Rubish, P.P. Shtetz, V.V. Rubish, D.G. Semak

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshina str., 54

By the methods of long-wave IR and Raman spectroscopy and X-ray diffraction the short-order structure of glasses in $Sb_2S_3 - SbI_3$ system was investigated. The types of bonds, main structural units and structural parameters are defined. The model of „quasi-eutectic” glass structure is offered.



Василь Михайлович Рубіш – доцент кафедри промислової електроніки УжНУ
Народився в 1955 р. Закінчив фізичний факультет УжДУ в 1976 р.
Кандидатську дисертацію захистив у 1984 р.



Петро Петрович Штець – ст. н. с. НДІ ФХТТ
Народився в 1955 р. Закінчив фізичний факультет УжДУ в 1976 р.
Кандидатську дисертацію захистив у 1989 р.



Василь Васильович Рубіш – аспірант кафедри фізики напівпровідників УжНУ
Народився в 1978 р. Закінчив фізичний факультет УжДУ в 2000 р.



Дмитро Григорович Семак – професор кафедри фізики напівпровідників УжДУ
Народився в 1936 р. Закінчив фізичний факультет УжДУ в 1960 р.
Кандидатську дисертацію захистив у 1968 р., докторську – у 1989 р.
Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки (1989 р.)