

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННО-УСТОЙЧИВЫЕ, ИОНПРОВОДЯЩИЕ СТЕКЛА В СИСТЕМЕ $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-AgI}$

Тверьянович Ю.С.¹, Фокина С.В.¹, Пименов В.В.¹, Томаев В.В.¹

¹ *Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр. 26, Петродворец, Санкт-Петербург, 198504, Россия, e-mail: svetlanav.fokina@gmail.com*

Исследованы стекла в системе $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-AgI}$ в монолитном и пленочном состоянии. Особое внимание уделено кристаллизационной устойчивости и ионной проводимости стекол и пленок. Пленки получали лазерной абляцией стекол в вакууме. Полученные стекла исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА), импедансометрии. Нанесенные пленки были также изучены методом РФА и импедансометрии. Морфология поверхности пленок контролировалась с помощью электронной микроскопии. Элементный состав был подтвержден методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Показано, что стекла, содержащие 40 мол. % AgI , обладают значительной для халькогенидных стекол температурой размягчения (190 °С) и высокой кристаллизационной устойчивостью, а логарифм их удельной электропроводности при 100°С имеет величину порядка -3,5 при энергии активации около 0,5 эВ.

Ключевые слова: $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-AgI}$, пленки, кристаллизационная устойчивость, ионная проводимость.

CRISTALLIZATION BEHAVIOR AND ION-CONDUCTING OF GLASSES IN THE $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-AgI}$ GLASS FORMATION SYSTEM

Tveryanovich Y.S.¹, Fokin S.V.¹, Pimenov V.V.¹ Tomaev V.V.¹

¹ *Chemical Faculty of Saint-Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, Saint-Petersburg, 198504, Russia, e-mail: svetlanav.fokina@gmail.com*

Bulk samples and thin films of glasses $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-AgI}$ were studied. The particular attention was been focused on the crystallization behavior and ionic conductivity of films and glasses. The films were obtained by laser ablation of glasses in vacuum. Obtained bulk samples were studied by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and impedance spectroscopy. Deposited films were investigated by XRD and impedance spectroscopy. Surface morphology of the films was monitored by electron microscopy. The elemental composition was confirmed by EDX method. It is shown that the glass containing 40 mol. % AgI possess significantly high (comparing with other chalcogenide glasses) softening temperature (190 °C) and high crystallization resistance, and the logarithm of conductivity is about -3.5 at 100 °C, the activation energy is about 0.5 eV.

Keywords: $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-AgI}$, films, crystallization behavior, ionic conductivity.

В работах многих авторов сообщалось, что в высокодисперсных системах ионный проводник-изолятор имеет место эффект повышения ионной проводимости, который связывается со спецификой фазовой границы между ионным проводником и изолятором (см. например [4]). Механизмы указанного эффекта различны и определяются особенностями контактирующих фаз. Поэтому изучение механизмов повышения ионной проводимости в приграничной области остается актуальным [3].

Задача представленной работы заключалась в подборе оптимального состава стекла и исследование его свойств с целью дальнейшего синтеза nano-композитного материала с использованием иодида серебра. Выбранное стекло должно удовлетворять следующим требованиям:

- Высокая кристаллизационная устойчивость, для того, что бы стекло сохраняло свою структуру при синтезе и исследовании нано-композита.
- Значительное содержание AgI, для минимизации диффузионных процессов в композите на границе раздела фаз.
- Температура размягчения стекла должна быть выше температуры фазового перехода AgI $\alpha \rightarrow \beta$ (147°C) для возможности отжига полученного композита.
- Большое оптическое поглощение в видимой и ближней УФ области и невысокая температура плавления для облегчения получения пленок методом лазерной абляции.

Последнему требованию удовлетворяют все халькогенидные стекла. Анализ литературных данных показал, что стекла, удовлетворяющие перечисленным требованиям, целесообразно искать в системе GeSe₂-Sb₂Se₃-AgI. Следует отметить, что в последние годы стекла указанной системы является предметом пристального внимания исследователей [7, 8].

С целью контроля кристаллизационной устойчивости стекол не только в объемном состоянии, но и в состоянии с развитой поверхностью использовали тонкие пленки. Для получения тонких пленок был выбран метод лазерной абляции в вакууме. Удобство его в отличие от многих других используемых для напыления стекол, таких как метод магнетронного распыления, термического напыления и др. обусловлено тем, что химический состав даже сложных по составу материалов сохраняется, толщину напыляемых слоев легко контролировать по числу лазерных импульсов. Кроме того, существуют возможность мгновенного изменения состава напыляемого вещества в результате переключения лазерного излучения с одной мишени на другую и возможность тонкой настройки процесса напыления путем изменения длительности лазерных импульсов, их мощности, длины волны излучения.

Методика эксперимента

I. Получение объемных образцов стекла. Из стеклообразующей системы (GeSe₂)_x(Sb₂Se₃)_y(AgI)_z [8] было синтезировано 6 образцов стекол:

- | | |
|--|--|
| 1. (GeSe ₂) ₄₀ (Sb ₂ Se ₃) ₄₀ (AgI) ₂₀ | 2. (GeSe ₂) ₃₅ (Sb ₂ Se ₃) ₃₅ (AgI) ₃₀ |
| 3. (GeSe ₂) ₃₀ (Sb ₂ Se ₃) ₃₀ (AgI) ₄₀ | 4. (GeSe ₂) ₄₀ (Sb ₂ Se ₃) ₂₀ (AgI) ₄₀ |
| 5. (GeSe ₂) ₂₀ (Sb ₂ Se ₃) ₄₀ (AgI) ₄₀ | 6. (GeSe ₂) ₂₅ (Sb ₂ Se ₃) ₂₅ (AgI) ₅₀ |

Далее составы будут обозначаться как №1 ... №6 соответственно.

Навески элементарных веществ Ge, Se, Sb марки о.с.ч. и предварительно синтезированного AgI помещались в кварцевую ампулу, откачивались до давления 10⁻³ мм.рт.ст. и запаивались. Синтез проводился в качающуюся печи, которая сначала нагревалась до 300°C со скоростью 5°C/мин. Полученный расплав выдерживали в течение часа, при этой температуре, затем температура поднималась до 900°C с той же скоростью.

При 900°C расплав также выдерживался в течение часа при непрерывном перемешивании. Затем стекла закаливались в холодной воде.

II. Получение тонких пленок стекла.

Методом импульсной лазерной абляции напылены пленки стекол всех шести составов. Толщина слоев составляла от 100 нм до 1 мкм. Для напыления пленок использовалась установка на базе эксимерного лазера, работающего на смеси He/Xe/NeCl, длительность импульса 20 нс, длина волны излучения $\lambda = 308$ нм, частота следования импульсов $\nu = 13$ Гц, энергия импульса $E = 10 \div 15$ мДж [2]. Пленки напылялись на подложки из оксидного стекла, находящиеся при комнатной температуре. В качестве мишеней использовались слитки стекла указанных выше составов. Расстояние от мишени до подложки 35 мм.

Полученные объемные образцы и пленки стекол подвергались различным исследованиям:

- рентгенофазовый анализ порошка стекла и пленок толщиной 1 мкм, до и после отжига, проводился на порошковом дифрактометре Bruker «D2 Phaser» с медным анодом в диапазоне углов $10 \div 90^\circ$. Размер фокуса - 0.4 x 12 мм. Шаг съемки составил 0.1° . Эффективность регистрации рентгеновского излучения не менее 98%. Используемый пакет программ обработки дифракционных данных – DIFFRAC.SUITE.
- методом импедансной спектроскопии на установке Novocontrol Concept 40 (Novocontrol Technologies) в диапазоне частот от 1 до 10^7 Гц была исследована проводимость объемных и пленочных образцов стекол.
- для объемных образцов стекол на приборе «Термоскан-1» проведен дифференциально-термический анализ. Исследование осуществлялось в температурном диапазоне 25–600°C при нагревании с постоянной скоростью 10 град/мин, погрешность определения температуры составляла ± 1 °C. В качестве эталона использовался Al_2O_3 . Температура размягчения определялась как температура излома на кривой ДТА. Температуры кристаллизации и плавления определялись по температурам начала соответствующих тепловых эффектов.
- для исследований качества полученных плёнок $(GeSe_2)_{30}(Sb_2Se_3)_{30}(AgI)_{40}$, были сделаны снимки поверхности и скола плёнки на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Merlin при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе пучка 1 нА
- состав пленок исследовался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью системы Oxford Instruments INCAx-act (приставка к электронному микроскопу Zeiss Merlin).

Результаты исследований и их обсуждение

В таблице 1 приведены результаты дифференциально-термического анализа объемных образцов стекла.

Таблица 1

Результаты ДТА стекол, где T_g – температура размягчения (температура стеклования), T_{cr} – температура кристаллизации, $T_{cr} - T_g$ – кристаллизационная устойчивость, T_m – температура ликвидуса

Состав стекол, mol %				T_g , °C	T_{cr} , °C	$T_{cr} - T_g$, °C	T_m , °C
№	GeSe2	Sb2Se3	AgI				
1	40	40	20	224±1	354±1	130±2	471±1
2	35	35	30	208±1	359±1	151±2	446±1
3	30	30	40	195±1	371±1	176±2	408±1
4	40	20	40	196±1	379±1	183±2	512±1
5	20	40	40	190±1	307±1	117±2	447±1
6	25	25	50	176±1	345±3	169±2	393±1

Как видно из таблицы 1, при переходе от стекла с меньшим содержанием AgI к большему наблюдается снижение температуры размягчения и рост кристаллизационной устойчивости, величина которой проходит через максимум при 40 молярных процентах AgI. Подобная закономерность прослеживается и в работе [9] для аналогичной стеклообразующей системы, в которой селен заменен на серу. Учитывая требования к матрице стекла для приготовления композита, составы №3 и №4 наиболее подходят для дальнейшего использования, так как они обладают высокой T_g , разница между T_g и T_{cr} у данных стекол существенно больше, чем у других и количество введенного иодида серебра достаточно велико.

Был проведен отжиг стекол при температуре 210 °C в течение 1, 5, 10, 15, 20 часов. Картина термических эффектов после отжига не изменилась. Это означает, что 20-ти часовой отжиг стекол при 210°C не привёл к возникновению значительного количества зародышей кристаллической фазы. На рис. 1 представлены результаты ДТА для стекла состава № 3 после отжига.

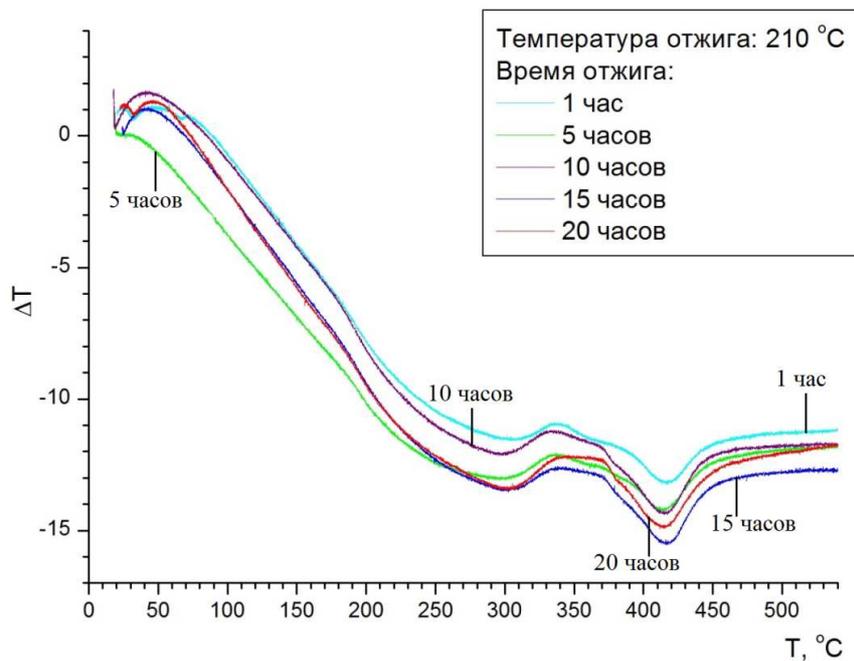


Рис.1. Результаты ДТА стекла состава №3 после отжига

Для подтверждения рентгеноаморфности был проведен рентгенофазовый анализ порошков стекол до и после отжига. Пленочные образцы также исследовались методом РФА до и после отжига (отжиг пленок проводился в течение часа при температуре 210°C на воздухе). Рентгенограммы пленочных и объемных образцов стекол существенно не отличаются между собой и не изменяются в результате отжига. Все образцы стекол рентгеноаморфны, о чем свидетельствует отсутствие дифракционных пиков и наличие широкой линии (гало), угловая ширина $2\Theta \sim 10-20^\circ$. На рис. 2 представлена одна из электронно-микроскопических фотографий пленок стекла состава №3.

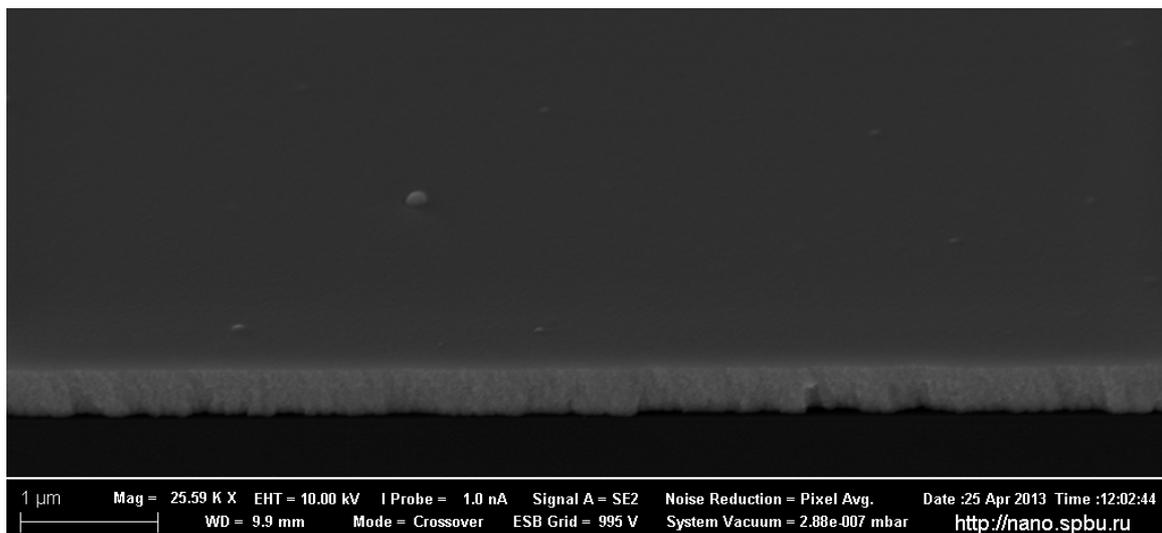
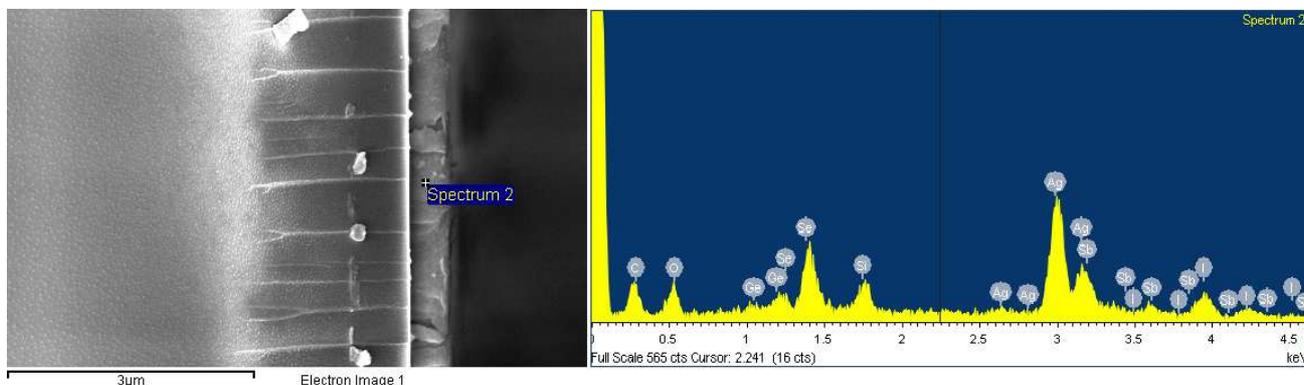


Рис. 2. Электронномикроскопическое изображение скола и участка поверхности пленки стекла состава №3

Из результатов электронной микроскопии видно, что получаемые пленки практически не имеют видимых дефектов, таких как разрывы, капли, неоднородности.



A

B

Рис. 3. *A* - изображение поперечного скола подложки (слева) и пленки (справа).

B - результаты энергодисперсионного анализа скола пленки

Энергодисперсионный анализ (Рис. 3) выявил наличие всех элементов, присутствующих в исходной мишени стекол, в соответствующих пропорциях, что является свидетельством того, что при напылении пленок методом лазерной абляции состав вещества не претерпевает существенных изменений.

Методом импедансной спектроскопии измерены температурные зависимости проводимости объемных и пленочных образцов стекол.

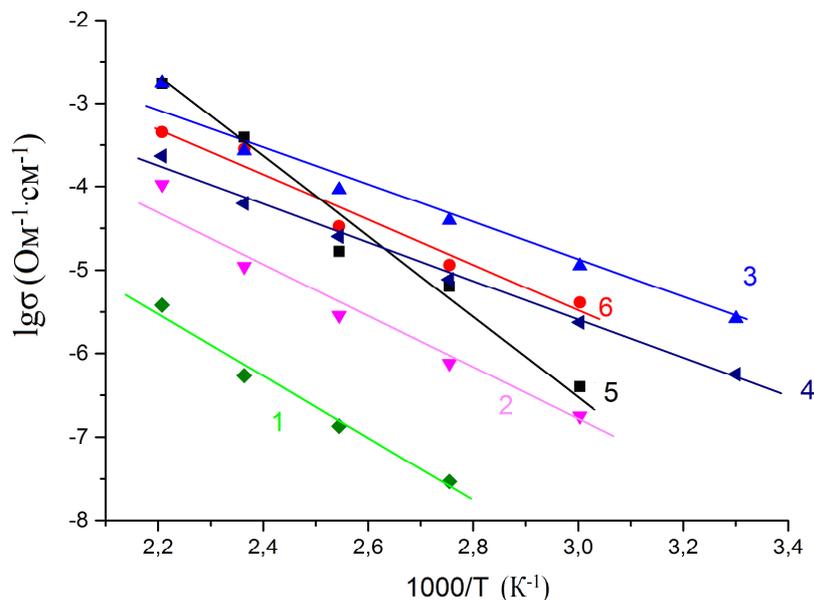


Рис. 4. Температурные зависимости удельной проводимости объемных образцов стекол исследованных составов. Цифрами указаны номера составов стёкол

Таблица 2

Величины энергий активации проводимости стекол

№ состава	1	2	3	4	5	6
E_{σ} , эВ	0.75 ± 0.07	0.62 ± 0.07	0.42 ± 0.04	0.46 ± 0.02	0.9 ± 0.08	0.54 ± 0.06

Как и следовало ожидать для ионного переноса, величина удельной проводимости растёт (рис. 4), а энергии активации падает (табл. 2) при увеличении содержания йодида серебра. Как видно из рисунка и таблицы параметры электропереноса для стекла №5 существенно отличаются от аналогичных параметров для остальных стекол. Этот состав характеризуется избытком селенида сурьмы. Изменение характера концентрационных зависимостей различных свойств стекол системы $(\text{GeSe}_2) - (\text{Sb}_2\text{Se}_3)$ при превышении содержания Sb_2Se_3 более 50 мол% отмечается и в работе [5]. Это, по-видимому, связано с эвтектической природой указанной квазибинарной системы, эвтектика в которой расположена вблизи эквимольного состава [1]. Сравнение проводимости стекла состава №3 с проводимостью $\beta\text{-AgI}$ [6] показывает, что вблизи комнатной температуры большей проводимостью обладает стекло, а при приближении к температуре фазового перехода при 147°C большую проводимость имеет AgI . Это означает, что при изучении электрических свойств композитов вблизи комнатной температуры необходимо учитывать вклад в суммарную величину, даваемый стеклом. Кроме того, при переходе от состава №3 к составу №6, не смотря на увеличение содержания йодида серебра, наблюдаются незначительные уменьшение проводимости и увеличение ее энергии активации. Это возможно означает, что часть йодида серебра выделяется из матрицы стекла №6, формируя высокодисперсные кластеры AgI , блокируемые матрицей стекла. В результате содержание ионов серебра в матрице стекла снижается, уменьшая проводимость и увеличивая ее энергию активации.

Для пленочных образцов также была измерена проводимость. Измерения не показали каких либо систематических расхождений в температурных зависимостях удельной проводимости стекол и пленок одинакового состава. Результаты измерений удельных проводимостей стекол и пленок одного состава не различаются более чем в 2-3 раза. Пример сравнения температурных зависимостей удельной проводимости пленок и стекол одинакового состава приведены на рис. 5

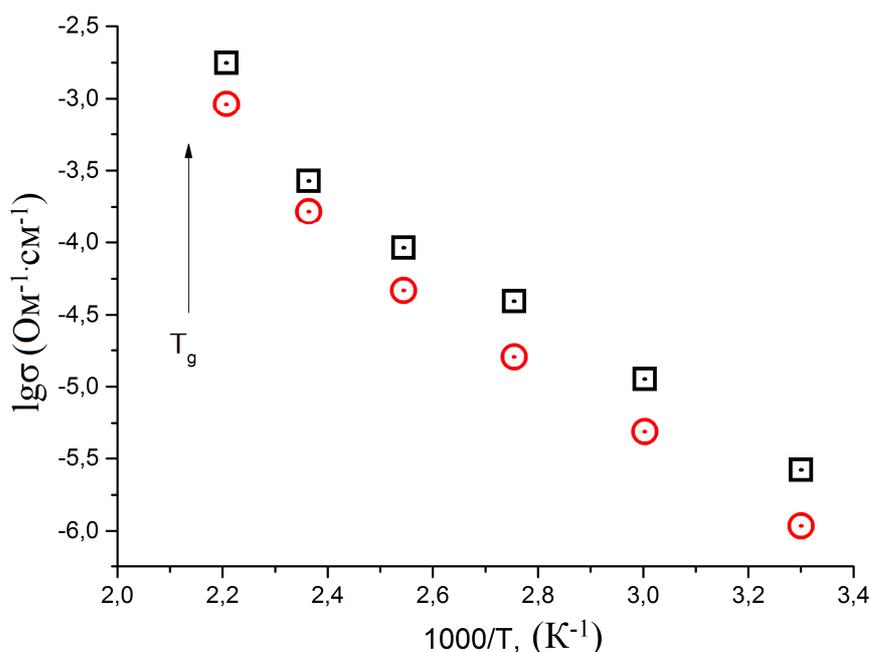


Рис. 5. Сравнение температурных зависимостей удельной проводимости стекла (□) и пленки (○) состава №3

В работе [9], приведены результаты измерения проводимости стекла 55(0.6GeS₂–0.4Sb₂S₃) – 45AgI, которые превышают полученные нами для стекла №3 на порядок. Это отличие не является существенным и связано с бóльшим содержанием AgI, а также с заменой одного из компонентов стеклообразующей системы (селена на серу).

Выводы

Установлено, что стекла в системе GeSe₂-Sb₂Se₃-AgI с высоким содержанием AgI (до 50 мол. %) обладают высокой кристаллизационной устойчивостью и не обнаруживают признаков кристаллизации после отжига при 210 °С в течение 20 часов. Несмотря на высокое содержание AgI, они обладают значительной для халькогенидных стекол температурой размягчения (порядка 190 °С). Их пленки толщиной 1 мкм, полученные лазерной абляцией, также выдерживают отжиг на воздухе при 210 °С без признаков кристаллизации. Как стекла, так и пленки, содержащие 40 мол. % AgI, обладают удельной проводимостью, логарифм которой равен – 3,5 при 100 °С, а энергия активации – 0,5 эВ.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований Грант № а-14-03-00822. Благодарим за помощь в проведении исследований ресурсные центры СПбГУ: “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии»”, “Инновационные технологии композитных наноматериалов”, “Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники”.

Список литературы

1. Орлова Г.М., Кожина И.И., Короленко В.Г. Диаграмма состояния системы $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ // Вестн. ЛГУ. – 1975. - N4. – С. 90-95.
2. Tverjanovich A.S., Borisov E.N., Vasilieva E.S., Tolochko O.V., Vahhi I.E., Bereznev S., Tveryanovich Yu.S., CuInSe_2 thin films deposited by UV laser ablation *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 3624–3632.
3. Tver'yanovich Yu. S., Bal'makov M. D., Tomaev V. V., Borisov E. N., Volobueva O., Ion-conducting multilayer films based on alternating nanolayers Ag_3SI , AgI and Ag_2S , *AgI Glass Physics and Chemistry* April 2008, Volume 34, Issue 2. – P. 150-154.
4. Furusawa Shin-ichi, Fabrication and ionic conduction of ionic conducting thin films, *Physics of Solid State Ionics*, 2006: 271-302 ISBN: 81-308-0070-5.
5. Malesh V.I., Rubish V.V., Shpak I.I., Polarization properties and a local structure of $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$ glasses.// *Semiconductor Physics Quantum Electronic & Optoelectronics*. – 2002. – V 5, N4. - P. 385-390.
6. Salamon M. B., Phase Transitions in Ionic Conductors, in “Physics of Superionic Conductors”, *Topics in Current Physics*. – Vol. 15, 1979.
7. Vassilev G., Vassilev V., Boycheva S., Petkov K., New Chalcogenide Glasses from the $\text{GeSe}_2\text{-Ag}_2\text{Se-AgI}$ System for Nanostructured Sensors, *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics* 2011. – P. 235-238.
8. Vassilev V., Vassilev G., Dikova J., Petkov K., Glass formation in the $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-AgI}$ system. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 11, No. 12, December 2009. – P. 2024-2028.
9. Zhuobin L., Changgui L., Guoshun Q., Laurent C., Shixun D., Xianghua Zh., Tiefeng X., Qiuhua N., Formation and properties of chalcogenide glasses based on $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-AgI}$ system, *Materials Letters*, Volume 132, 1 October 2014. – P. 203-205.

Рецензенты:

Фунтиков В.А., д.х.н., профессор кафедры химии Балтийского федерального университета им. И. Канта, г. Калининград;

Илюшин М.А., д.х.н., профессор ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский технологический институт", г. Санкт-Петербург.