

А. А. Горват, Ю. Ю. Жигуц, В. В. Мінкович, О. О. Молнар

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗІСТАРЕНОГО СКЛОПОДІБНОГО ТА ПОВТОРНО ВІТРИФІКОВАНОГО СЕЛЕНУ

Досліджено температурно-частотні залежності дійсної (ϵ') та уявної (ϵ'') частин комплексної діелектричної проникності (ϵ^) у витриманих у звичайних лабораторних умовах протягом кількох десятиліть склоподібного і ревітрифікованого селену на частотах 10 Гц - 50 кГц в інтервалі температур від 293 К до 420 К. Найсуттєвіша відмінність у поведінці діелектричної проникності у витриманих і повторно вітрифікованих зразках спостерігається при кристалізації зістарених склоподібних зразків. У зістарених зразках виявлено значну діелектричну дисперсію, ймовірно зумовлену наявністю перехідних областей між склоподібною матрицею та ядрами кристалічних кластерів тобто мікронеоднорідністю структури скла.*

Ключові слова: склоподібний селен, старіння, діелектричний відгук, мікронеоднорідність, діаграми Коула-Коула.

A. Horvat, Yu. Zhiguts, V. Minkovich, A. Molnar

SPECTROSCOPIC RESEARCH OF AGED VITRIFIED AND RE-VITRIFIED SELENIUM

The temperature-frequency dependences of real (ϵ') and imaginary (ϵ'') parts of the complex dielectric constant (ϵ^) are studied in aged under normal laboratory conditions for several decades glassy and revitrified selenium at frequencies of 10 Hz - 50 kHz in the temperature range from 293 K to 420 K. The most significant difference in the behavior of the dielectric constant in aged and revitrified samples is observed at the crystallization of aged glassy samples. A notable dielectric dispersion was detected in aged samples, which is likely associated with the presence of transition regions between the glassy matrix and the nuclei of crystalline clusters, indicating microheterogeneity in the glass structure.*

Keywords: Glassy selenium, Aging, Dielectric response, Microheterogeneity, Cole–Cole diagrams.

Постановка проблеми. Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) вже давно привертають до себе все більший інтерес. Це пов'язано з їхніми електричними та оптичними властивостями і можливістю застосування в багатьох твердотільних пристроях. Зокрема, склоподібний селен, як найяскравіший представник ХСН, та плівки на його основі успішно використовуються в ксерографії, як світлочутливі елементи, в комутаційних пристроях, а також для зберігання інформації [1]. Слід зазначити, що в монокристалічних мікротрубках Se виявлено навіть феромагнітну або сегнетоелектричну (мультиферроїдну) поведінку [2]. Ці унікальні матеріали залишаються предметом інтенсивного вивчення і в наш час [3, 4].

Селен є чи не єдиною елементарною речовиною, яка легко отримується у вигляді об'ємного скла, тобто має високу здатність до склоутворення. Водночас відомо, що склоподібний стан є метастабільним і має надлишкову внутрішню енергію відносно відповідного кристалу. З одного боку, метастабільність накладає технологічні обмеження на обробку та застосування скла, з іншого – створює унікальні можливості для виготовлення та оптимізації мікроструктур за рахунок як структурної релаксації (СР), так і кристалізації. Це технологічно прості методи модифікації властивостей, зокрема електричних і діелектричних. Наприклад, стабільність і старіння при низьких температурах досліджували за допомогою диференціальної скануючої калориметрії та спектроскопії комбінаційного розсіювання світла [5, 6]. Також у склоподібному селені детально вивчали СР і модифікацію діелектричних властивостей введенням домішок, однак такі дослідження проводили в обмежених температурному [6, 7] і часовому [5, 8] діапазонах.

Постановка завдань. Дослідження діелектричної поведінки халькогенідних стекел дає змогу отримати структурну інформацію, яка, по суті, може бути корисною для розуміння механізму СР. Крім того, дослідження температурної залежності діелектричної проникності, особливо в діапазоні частот, де відбувається діелектрична дисперсія, може мати велике значення для розуміння природи і походження втрат, що відбуваються в цих матеріалах. В літературі часто повідомляється про вплив певної добавки на діелектричні властивості Se шляхом зміни складу, але не було зроблено серйозних спроб дослідити ефекти індуковані старінням на діелектричні властивості чистого склоподібного селену. У зв'язку з цим представляє інтерес порівняння діелектричних властивостей зістарених і свіжосинтезованих (повторно вітрифікованих) зразків склоподібного селену, зокрема в інтервалі температур кристалізації.

Викладення основного матеріалу. Об'ємні зразки склоподібного селену були отримані кілька десятків (30-35) років тому звичайною технікою гартування з використанням високочистого Se

(99,999%). Вихідний матеріал у вигляді сплюснених крапель діаметром 3-5 мм поміщали в ампули з плавленого кварцу, які ретельно очищали і витримували при 150°C протягом 24 годин. Ампули з селеном внутрішнім діаметром 18-20 мм вакуумували до 10-3 Па і запаювали за допомогою киснево-газового пальника. Далі селен розплавляли в горизонтальній печі (250°C), нагрівали до 500-550°C (770-820 K) і витримували при цій температурі щонайменше 24 години з періодичним переміщенням шляхом гойдання. Різде охолодження розплаву здійснювали шляхом занурення ампул з розплавом у суміш води і льоду. Таким чином отримані склоподібні злитки селену зберігались при кімнатній температурі в темряві на повітрі протягом десятків років. Для повторної вітрифікації витриманий склоподібний селен, отриманий за описаною вище процедурою, знову піддавали аналогічній технологічній обробці і перед дослідженням витримували лише кілька днів, щоб уникнути високошвидкісних релаксаційних процесів. Аморфна природа як зістарених, так і повторно вітрифікованих селенових сплавів підтверджується результатами рентгенофазового аналізу, наведеними на рис. 1 (криві 1, 2). Про склоподібний стан досліджуваних зразків свідчать характерні раковисті злами зображень мікроструктури зразків, отриманих за допомогою електронного мікроскопа (рис. 2 при різному збільшенні).

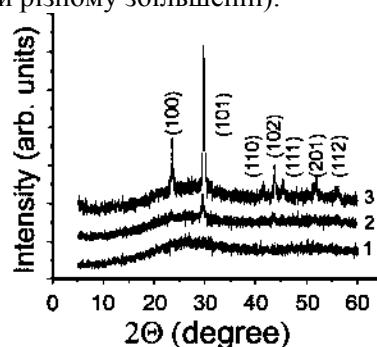


Рис. 1. Рентгенівська дифракційна картина повторно вітрифікованого (1), зістареного склоподібного (2) та закристалізованого (3) зразків селену

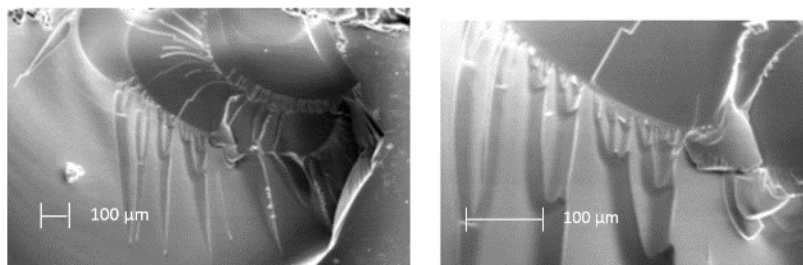


Рис. 2. Фотографії зламу селенового скла, отримані за допомогою електронного мікроскопа

Зі склоподібних зливків вирізали прямокутні пластини товщиною ~ 1 мм і площею $\sim (20-25)$ мм². Поверхня була відшліфована дрібнодисперсним порошком (M10). Як електроди використовували провідну срібну пасту L100 виробництва «Kemo-electronic» з опором 0,01-0,1 Ω/\square .

Зразок з нанесеними електродами поміщали в тримач кріостату занурювального типу. У таких системах герметичний контейнер з тримачем зразка занурюється безпосередньо в посудину Дьюара з рідким азотом. Це дає можливість проводити довготривалі вимірювання та варіювати швидкість зміни температури. У наших дослідженнях вона становила 0,1 K/хв. Найбільш суттєві зміни властивостей зразків селену відбуваються при температурі вище кімнатної, тому дослідження діелектричних властивостей проводили в основному при температурах 300–420 K. Вимірювання діелектричного відгуку в діапазоні частот 10 Гц – 50 кГц проводили за допомогою розробленої нами автоматизованої вимірювальної системи на базі вимірювачів імпедансу LCR-819 компанії GoodWill (GW Instek). Зразок при цьому підключається до LCR-метра за чотирипровідною схемою. Це дозволяє врахувати опір і паразитну індуктивність з'єднувальних провідників. Вбудоване програмне забезпечення LCR-819 має функцію калібрування, яка запам'ятовує поправочні коефіцієнти на різних частотах, що дозволяє компенсувати частотну залежність параметрів з'єднувального коаксіального кабелю. Значення дійсної ϵ' та уявної ϵ'' складових комплексної діелектричної проникності $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ розраховували за допомогою паралельної схеми заміщення діелектриків.

Рентгенофазовий і термічний аналіз, а також електронно-мікроскопічні дослідження проводили за стандартними методиками. Температурні та частотні залежності діелектричних проникностей повторно вітрифікованого зразка селену під час першого нагрівання показано на рис. 3 та рис. 4. Як видно, нижче кімнатної температури ϵ' майже не змінюється, а ϵ'' є малою величиною. Тому вимірювання наведено лише для температур вище 290 К. При певній температурі, близькій до температури склування T_g , значення ϵ' і ϵ'' починають зростати. Залежність $\epsilon'(T)$ в околі T_g на кількох частотах показано на вставці до рис. 3а. У цьому ж інтервалі температур діелектрична дисперсія стає досить помітною. В інтервалі температур кристалізації скла (365-375 К) спостерігаються максимуми ϵ' і ϵ'' , які накладаються на монотонне зростання цих параметрів з підвищенням температури.

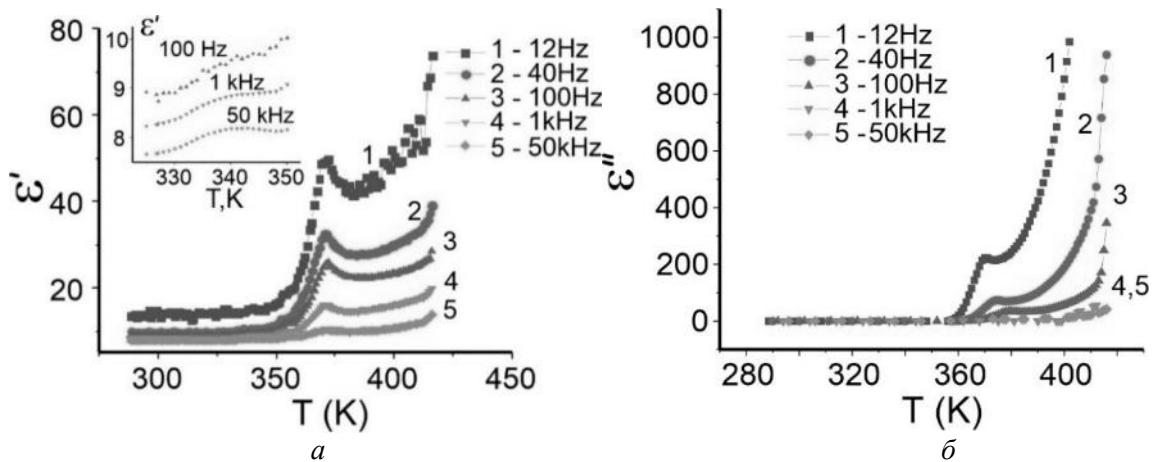


Рис. 3. Температурні залежності дійсної ϵ' (а) та уявної ϵ'' (б) частин комплексної діелектричної проникності ϵ^* , отримані в повторно вітрифікованих зразках селену

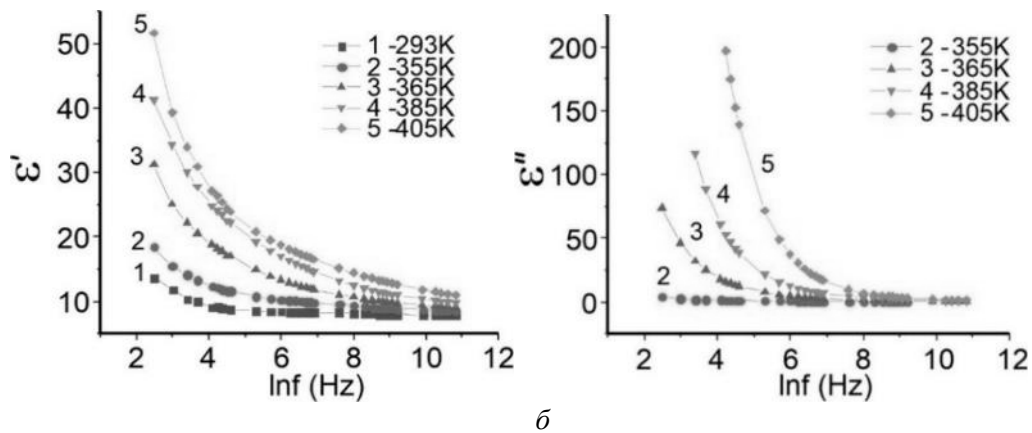


Рис. 4. Частотні залежності дійсної ϵ' (а) та уявної ϵ'' (б) частин комплексної діелектричної проникності ϵ^* , отримані в повторно вітрифікованих зразках селену

Аналогічні залежності для зістарених селенових стеклок наведено на рис. 5 і рис. 6. Для більш зручного представлення отриманих результатів лише на рис. 5 температурні залежності ϵ' і ϵ'' наведено в логарифмічному масштабі. Необхідно зазначити, що в інтервалі температур $T < T_g$ значення ϵ' і ϵ'' для зістарених зразків склоподібного селену значно вищі (навіть у десятки разів залежно від частоти вимірювального поля), ніж у повторно вітрифікованих зразків. Але найсуттєвіша відмінність у поведінці діелектричних проникностей спостерігається в області кристалізації, а саме: аномалії, пов'язані з кристалізацією в зістарених стеклах, спостерігаються при значно нижчих температурах (приблизно на 35К) і мають дуже різку форму порівняно з повторно вітрифікованими зразками.

Автори деяких статей, зокрема [7, 9], пояснювали частотну поведінку діелектричної проникності халькогенідних стеклок переважно індукованими диполями та процесами перескоку носіїв заряду через потенціальний бар'єр між локалізованими зарядженими D^+ і D^- центрами (D^+ і D^- – це обірані хімічні зв'язки), які утворюють диполь.

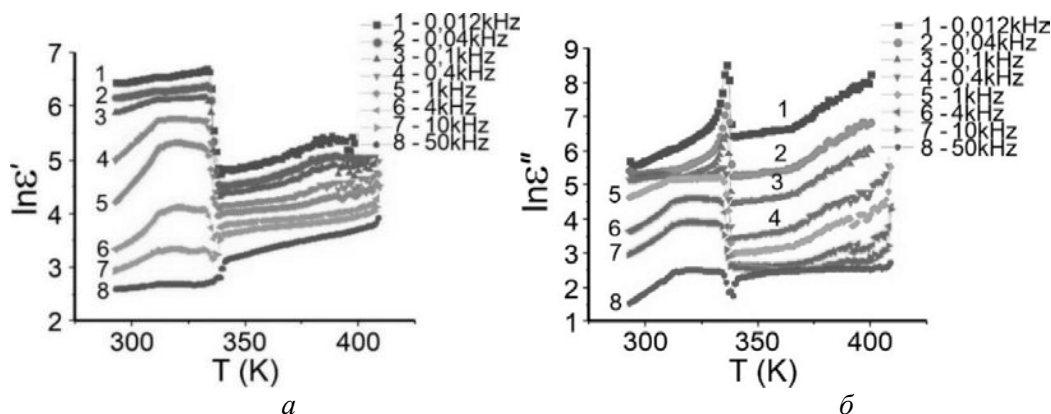


Рис. 5. Дійсна ϵ'' (а) та уявна ϵ'' (б) частини температурних залежностей комплексної діелектричної проникності ϵ^* , отримані в зістарених зразках склоподібного селену

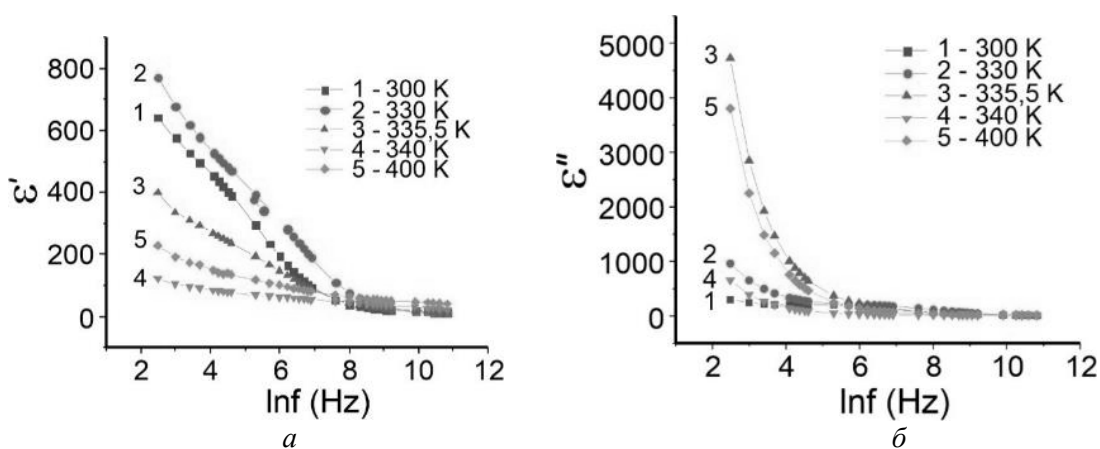


Рис. 6. Частотні залежності дійсної ϵ' (а) та уявної ϵ'' (б) частин комплексної діелектричної проникності ϵ^* , отримані в зістарених зразках склоподібного селену при різних температурах

Згідно з [9, 10], $\epsilon'' = A\omega m \sim f_m$, де A – деяка константа, $\omega = 2\pi f$ – циклічна частота вимірювального поля, частотний показник m має від'ємні значення і виражається наступним чином: $m = -4kT/Wm$, тобто є температурно-залежною величиною, значення якої визначається потенціальним бар'єром Wm між локалізованими станами. Значення m і Wm для стеклок на основі селену (ймовірно, не витриманих тривалий час при кімнатній температурі) були оцінені раніше в роботах [8, 11, 12] і становлять порядку 0,2–0,5 і (0,2–0,4) еВ, відповідно. Для зістарених стеклок селену подвійні логарифмічні залежності $\ln \epsilon''$ від $\ln f$ нижче температури склування $T_g \approx 320\text{--}325$ К показані на рис. 7. На відміну від результатів, описаних у вищезгаданих статтях, ця залежність не є прямою лінією, що вказує на більш складну поведінку. На частотах менших 50 Гц параметр m знаходиться в межах $-(0,3 \dots 0,6)$, як і в [8, 11, 12], а в діапазоні частот більше 500 Гц значення $m \approx 0,85$.

Отримані результати свідчать про наявність додаткового механізму поляризації, зумовленого процесами довготривалої структурної релаксації в склоподібному стані, який робить значний внесок у діелектричну проникність. Це підтверджується побудованими діаграмами Коула-Коула, еволюція яких зі зміною температури в зістареному склоподібному селені показана на рис. 8. Як видно, діаграми Коула-Коула можна спостерігати лише до кристалізації зістареного скла, з підвищенням температури вони маскуються, особливо на низьких частотах, зростанням електропровідності і, відповідно, діелектричних втрат. Параметри релаксаційної поляризації при 320 К, оцінені з діаграм Коула-Коула, такі: глибина релаксації $\Delta \epsilon \sim 500$, середній час релаксації $\tau \sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ с, параметр розподілу $\alpha \sim 0,3$. Звичайно, значення цих параметрів залежать від температури, але коректне виділення внеску в загальну комплексну діелектричну проникність спостережуваних релаксаторів є проблематичним.

Можна припустити, що спостережувані ефекти пов'язані з релаксацією Максвелла-Вагнера, тобто з утворенням просторових зарядів.

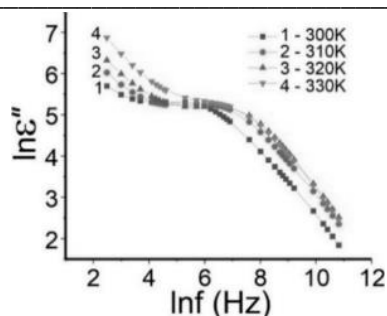


Рис. 7. Залежності $\ln \varepsilon''$ від $\ln f$ для визначення параметра m у зістареному склоподібному селені: 1 – 300 К, 2 – 310 К, 3 – 320 К, 4 – 330 К

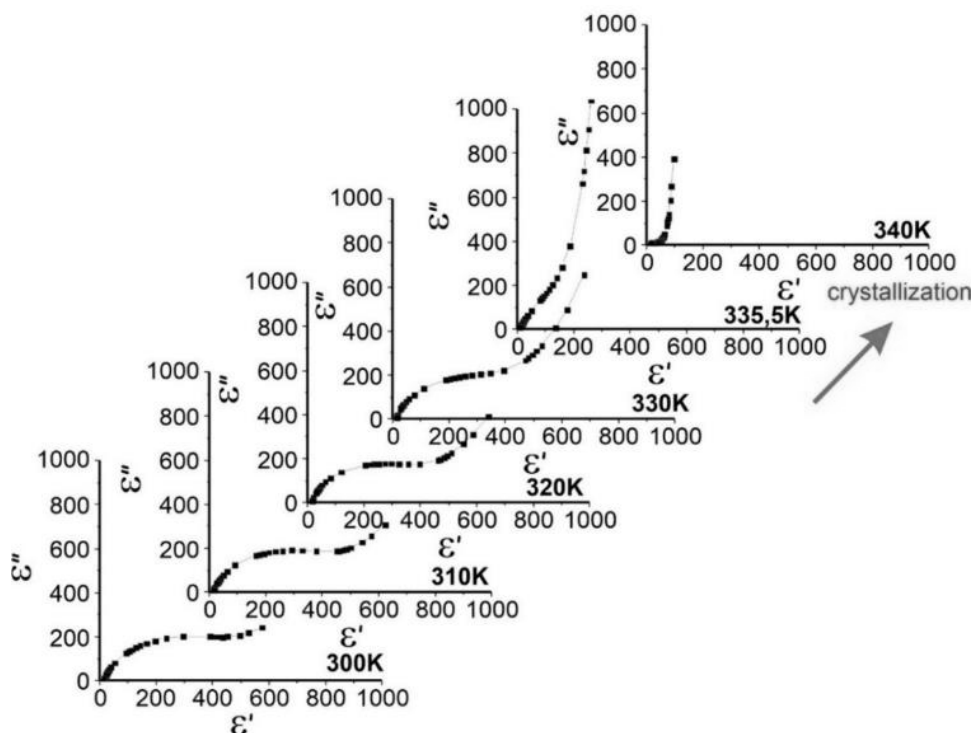


Рис. 8. Діаграми Коула-Коула при різних температурах для зістареного селенового скла

У мікронеоднорідних системах носії заряду можуть накопичуватися на межах між кластерами, що призводить до поляризації на «границях». Це відбувається лише тоді, коли кластери відрізняються значеннями діелектричної проникності або провідності. Основною причиною поляризації на «границях» зазвичай є різниця в провідності, оскільки діелектрична проникність змінюється від кластера до кластера набагато менше, ніж провідність. У той же час кристалізація зістареного селену супроводжується швидкою майже стрибкоподібною зміною ε' і ε'' (рис. 5, 6) у вузькому інтервалі температур 336 – 337 К, що майже на 30 К нижче, ніж у повторно вітрифікованих зразках, де, як зазначено вище, аномалії діелектричної проникності, пов'язані з кристалізацією, спостерігаються при 365-375 К. Причому, починаючи з частот ~ 5 кГц у вузькому інтервалі температур ε' різко зменшується, а на частотах, вищих за 10 кГц, як видно з рис. 5а – зростає. Подібні аномалії спостерігаються і в поведінці діелектричних втрат (ε''). Така складна поведінка ε^* в зістарених селенових стеклах свідчить про зникнення одних і появу інших механізмів поляризації під час їхньої кристалізації.

Зв'язок спостережуваних діелектричних аномалій з процесами кристалізації підтверджують результати диференціального термічного аналізу (ДТА) [13], які наведено на рис. 9 для повторно вітрифікованого (крива 1) та зістареного склоподібного (крива 2) селену, відповідно. На термограмах чітко видно ефекти розм'якшення (T_g), кристалізації (T_c) та плавлення (T_m). Кристалізація в зістареному склі починається при температурі близько 350 К і є дуже різкою, тоді як у повторно вітрифікованому селені кристалізація починається при температурі 390 К і відповідний екзотермічний пік ДТА є ширшим. Крім того, температура склування зістареного склоподібного селену, як було показано і раніше [14], зміщується до вищих температур і майже

маскується ефектом кристалізації. Розбіжність в отриманих температурах кристалізації між ДТА і діелектричною спектроскопією може бути пов'язана з різною швидкістю нагріву досліджуваних зразків в різних методах дослідження.

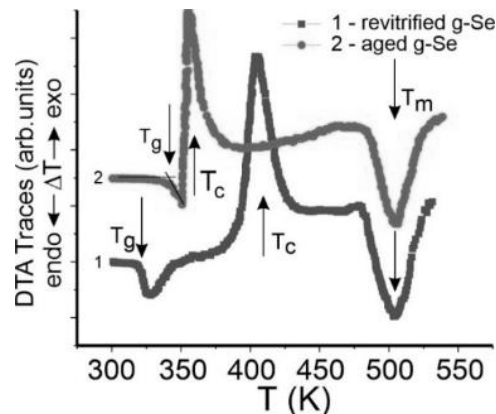


Рис. 9. Криві ДТА повторно вітрифікованого (1) та зістареного склоподібного (2) селену

Відомо, що процес кристалізації скла визначається двома факторами: утворенням центрів кристалізації (зародка) і ростом кристалів на них. Ці процеси взаємопов'язані і тільки наявність цих двох факторів призводить до помітної кристалізації скла. Процес зародкоутворення пов'язаний з локальною зміною структури, тобто структурною релаксацією, яка вимагає тривалого часу при кімнатній температурі; його можна описати як процес перебудови ближнього порядку.

Водночас, через відносно високу в'язкість скла при кімнатній температурі швидкість росту кристалів низька, оскільки для цього потрібні значні атомні зміщення. Якщо швидкість росту кристалів у склі низька, то таке скло не кристалізується, оскільки ядра кристалів (які не виявляються на рентгенівській дифракції) не схильні до росту. Однак підвищення температури вище T_g призводить до значного зменшення в'язкості та збільшення самодифузії і, як наслідок, до зростання швидкості росту кристалів. Гострі дифракційні піки (рис. 1, крива 3) свідчать про значну кристалізацію як зістареного склоподібного, так і повторно вітрифікованого селену при нагріванні до 400 К. Положення чітко спостережуваних піків (100), (101), (110), (102), (111), (201) і (112) добре узгоджуються зі значеннями для тригональної фази кристалів Se [15]. Можна припустити, що в зістарених зразках у результаті довготривалої структурної релаксації накопичується висока густина кристалічних зародків унаслідок чого і відбувається швидка (вибухова) кристалізація, що проявляється на кривих ДТА і різких змінах діелектричних властивостей.

Висновки. Досліджено температурно-частотні залежності складових комплексної діелектричної проникності в зістареному склоподібному селені, що перебував у нормальних умовах протягом десятків років, та його ре-вітрифікованих зразках, отриманих повторною переплавою, в діапазоні частот від 10 Гц до 50 кГц та в інтервалі температур від 293 К до 420 К. У зістареному склоподібному селені в результаті структурної релаксації виникає додатковий механізм поляризації і відповідної діелектричної дисперсії, який, ймовірно, зумовлений мікронеоднорідністю структури і пов'язаний з перехідними областями між аморфною матрицею і кластерами ядер кристалічної фази. Їх наявність зумовлює суттєву різницю в поведінці діелектричних параметрів під час кристалізації зістареного і щойно загартованого склоподібного селену.

Список використаних джерел:

1. Kasap S., Capper P. (Eds.). (2017). "Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials", Springer International Publishing, 1536 p.
2. Pal A., Shirodkar S., Gohil S., Ghosh S., Waghmare U., Ayyub P. (2013). Multiferroic Behavior in Elemental Selenium below 40 K: Effect of Electronic Topology. *Scientific Reports*, 3 (2051), 1–7.
3. Alekberov R. I., Isaev A. I., Mekhtiyeva S. I. (2020). Features of the optical absorption, phonon spectrum and glass transition in As-Se, As-Se-S, As-Se-Te chalcogenide semiconductors. *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*, 22 (11-12), 596 - 601.
4. Saraswat S., Tomar V. K., Chandel N., Mehta N. (2020). Study of defect state chemistry of chalcogens elements (Se/Te) in binary $Se_{100-x}Te_x$ glassy system using lowtemperature d.c. conductivity measurements. *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*, 14 (5-6), 274 – 278.

5. Dash S., P. Chen, Boolchand P. (2017). Molecular origin of aging of pure Se glass: Growth of inter-chain structural correlations, network compaction, and partial ordering. *The Journal of Chemical Physics*, 146(22), 224506.
6. Sharma A., Mehta N. (2012). Analysis of dielectric relaxation in glassy Se and Se₉₈M₂ (M=Ag, Cd and Sn) alloys. *The European Physical Journal Applied Physics*, 59(1), 10101.
7. Abkowitz M., Pochan D.F. (1980). Dielectric spectroscopy of a-Se and some a-Se:As alloys. *J. Appl. Phys.*, 51 (3), 1539–1548.
8. Dwivedi A., Arora R., Mehta N., Choudhary N., Kumar A. (2005). Dielectric relaxation in Se₈₀Ge₂₀ and Se₇₅Ge₂₀Ag₅ chalcogenide glasses. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 8(3), 45-49.
9. Giuntini J. C., Zanchetta J. V., Jullien D., Eholie R., Houenou P. (1981). Temperature dependence of dielectric losses in chalcogenide glasses. *J. of Non-Crystalline Solids*, 45 (1), 57-62.
10. Kremer F., Rozanski S. A. (2003). The Dielectric Properties of Semiconducting Disordered materials. In book: F. Kremer, A. Schönhal (Eds.) "Broadband Dielectric Spectroscopy", Springer, Berlin; New York, p. 475 – 495.
11. Choudhary N., Kumar A. (2005). Dielectric Relaxation in Glassy Se_{100-x}Sb_x. *Turkish Journal of Physics*, 29 (2), 119-125.
12. Arora R., Kumar A. (1989). Dielectric relaxation in glassy Se and Se_{100-x}Te_x alloys. *Phys. Stat. Sol.(a)*, 115 (1), 307-314.
13. Mikla V. I., Horvat A. A., Mehta N., Minkovich V. V., Molnar A. A. (2019). Peculiarities of crystallization of aged and as-quenched glassy selenium. *J. of Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*, 13 (5-6), 364-367.
14. Shpotyuk O., Golovchak R., Kozdras A. (2014). Physical ageing of chalcogenide glasses. In book: J.-L. Adam, X. Zhang (Eds.), "Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Applications", Woodhead Publishing, p. 209-264.
15. Lu K., Haoyue Zhang, Zhong Y., Fecht H.-J. (1997). Grain Size Dependence of Mechanical Properties in Nanocrystalline Selenium. *J. Materials Research*, 12(4), 923-930.

Рецензент Рубіш Василь Михайлович, проф., док. фіз.-мат. наук, завідувач Ужгородської лабораторії матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України