

Zenon CEROWSKI
Andrzej KIDAWA

OTRZYMYWANIE JODOSIARCZKU ANTYMONU Sb_2S_3
JEGO WŁASNOŚCI FIZYCZNE I MOŻLIWOŚĆ
ZASTOSOWANIA W AKUSTYCE

Streszczenie. W artykule podano przegląd dotychczas znanych własności Sb_2S_3 istotnych w zastosowaniach akustoelektronicznych i metody otrzymywania kryształów Sb_2S_3 .

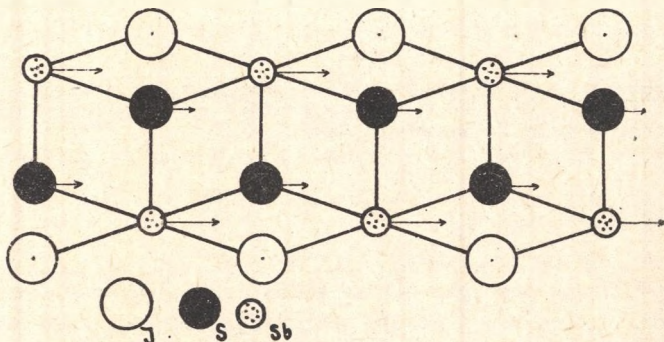
1. WSTĘP

W ostatnich latach nastąpił bardzo silny rozwój mikroelektroniki. Dalszy postęp zależy bardzo od rozwoju technologii otrzymywania nowych materiałów. Jednym z najlepszych materiałów mogących mieć zastosowanie w mikroelektronice, a w szczególności w akustoelektronice są kryształy Sb_2S_3 , posiadające bardzo dobre własności elektryczne, piezoelektryczne i duży współczynnik sprzężenia elektromechanicznego. W związku z tym istnieje duże zapotrzebowanie na tego rodzaju kryształy. W naszym Instytucie zajmujemy się opracowaniem metod otrzymywania dużych kryształów typu Sb_2S_3 .

2. BUDOWA Sb_2S_3

Jodosiarczek antymonu Sb_2S_3 tworzy kryształy o symetrii rombowej $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = 8,52 \text{ \AA}$, $b = 10,12 \text{ \AA}$, $c = 4,10 \text{ \AA}$ [1]. W zależności od temperatury kryształy Sb_2S_3 zmieniają swoją symetrię. Zmiany symetrii następują w przejściach fazowych. Stwierdzono występowanie dwóch przejść fazowych. Przy temperaturze $T_1 \approx 22^\circ\text{C}$ zachodzi przejście fazowe pierwszego rodzaju typu przemieszczenia, a przy temperaturze $T_2 \approx -40^\circ\text{C}$ przejście fazowe drugiego rodzaju. Powyżej temperatury T_1 Sb_2S_3 tworzy kryształy o symetrii mm (D_{2h}^{16}). Poniżej temperatury T_2 jodosiarczek antymonu tworzy kryształy o symetrii $2(C_2^2)$. Natomiast pomiędzy temperaturami T_1 i T_2 tworzy kryształy należące do grupy przestrzennej mm (C_{2v}^9) [2]. Prawdopodobnie przy temperaturze $T_3 \approx -113^\circ\text{C}$ występuje drugie niskotemperaturowe przejście fazowe [11] [13], które nie zostało jeszcze dotychczas dobrze zbadane. W temperaturze przejścia fazowego pierwszego rodzaju T_1 następuje w Sb_2S_3 zmiana właściwości paraelektrycznych w ferroelektryczne.

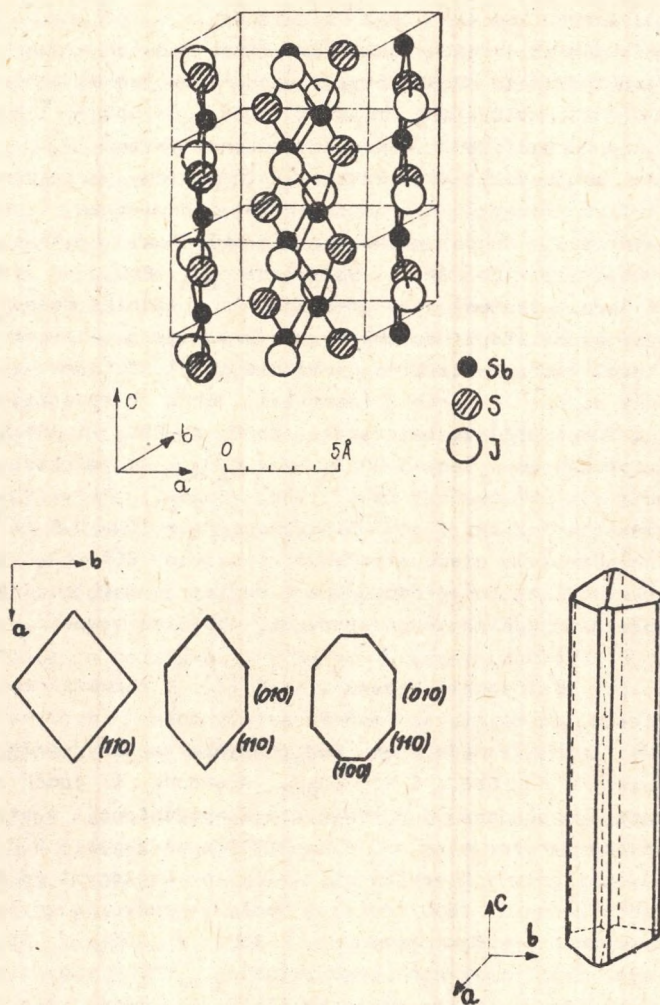
Powyżej T_1 SbSJ jest paraelektrykiem, poniżej T_1 ferroelektrykiem. Przy przejściu fazowym drugiego rodzaju nie następuje zmiana właściwości ferroelektrycznych kryształu. Jodosiarczek antymonu tworzy łańcuchy kowalencyjnie związanych Sb, S i J. Poszczególne łańcuchy natomiast powiązane są między sobą siłami Van der Waalsa. Schematycznie dwa łańcuchy SbSJ przedstawia rys. 1 [18]. Tylko wiązania Sb-J i Sb-S w podwójnym łańcuchu są wiązaniami kowalencyjnymi. Świadczą o tym wzajemne odległości atomów Sb, S i J.



Rys. 1. Dwa kowalencyjnie związane łańcuchy SbSJ. Strzałkami zaznaczono przemieszczenia atomów przy przejściu para-ferrofazowym ($T_1 \approx 22^\circ\text{C}$)

Para atomów	Odległość w tym samym łańcuchu podwójnym (Å)	Odległość dla łańcuchów sąsiadujących (Å)
Sb-J	3,10	3,80
Sb-S	2,49	3,80
J-S	3,60	3,60
Sb-Sb	3,80	5,00
S-S	3,60	5,60
J-J	4,00	4,10

W związku z taką budową SbSJ krystalizuje w postaci igieł o osi c . Duża prędkość wzrostu w kierunku osi c wynika z morfologii kryształów. W pracy [5] oceniono na podstawie doświadczeń, że SbSJ rośnie w kierunku osi c 100 razy szybciej niż w kierunkach osi a i b , natomiast w [4] oceniano anizotropową prędkość wzrostu w kierunku osi c jako co najmniej 50 razy większą niż prędkość wzrostu w kierunkach osi a i b . Dotychczas nie udało się zmienić tej niekorzystnej anizotropowej prędkości wzrostu kryształów SbSJ w różnych kierunkach. Trudność ta stanowi poważną przeszkodę na drodze do otrzymywania dużych monokryształów jodosiarczku antymonu. Strukturę i morfologię SbSJ przedstawia rys. 2.

Rys. 2. Struktura i morfologia SbS₂

3. SPOSOBY OTRZYMYWANIA SbS₂

Monokryształy SbS₂ uzyskiwano różnymi metodami. Najczęściej powtarzającą się techniką jest hodowla z roztopionej masy metodą Bridgmana [1], [3], [4], [5], [8], [10], [11], [12], [13], [15].

Stosowano również hodowlę metodą Bridgmana pod zwiększonym ciśnieniem [6], [7] metodę syntezy i wzrostu w warunkach hydrotermalnych [9] topienia strefowego [5] metodę hodowli z fazy gazowej z wahaniami temperatury

w strefie krystalizacji [5], metodę hodowli z fazy gazowej [10]. W pracy [5] wykluczono sposób hodowli SbSJ z roztworu.

Otrzymywanie monokryształów SbSJ przebiega w dwóch etapach. Pierwszy polega na zsyntetyzowaniu SbSJ przy zastosowaniu jednej z reakcji: $Sb + S + J \rightarrow SbSJ$, $2Sb + 3S + SbJ_3 \rightarrow 3 SbSJ$, $Sb_2S_3 + SbJ_3 \rightarrow 3 SbSJ$. W drugim etapie z uzyskanego SbSJ hodowane są monokryształy.

Przebieg procesu hodowli przy zastosowaniu metody Bridgmana wygląda następująco: w zatopionej ampule odpompowanej z powietrza i wypełnionej gazem obojętnym (azot, argon) umieszcza się składniki wyjściowe reakcji. Mogą to być Sb, S, J lub Sb, S, SbJ₃ lub Sb₂S₃, SbJ₃. W temperaturze powyżej 400°C (przy ciśnieniu atmosferycznym) składniki reagują, tworząc SbSJ. Następnie przez stopniowe chłodzenie uzyskuje się zrosty monokrysztalicznych igieł tworzące laski o kształcie ampul. Z laszek tych wycina się prostopadle do osi c próbki (pastylki) SbSJ o symetrii ∞ mm. Przykładowo Mori i Tamura [3] syntetyzowali SbSJ z SbJ₃ i Sb₂S₃, używając różnych stosunków wzajemnych SbJ₃ i Sb₂S₃. Największe kryształy SbSJ otrzymali dla układu 65% SbJ₃ i 35% Sb₂S₃. Były to kryształy igłowe o wymiarach: 2 x 1 x 10 mm³ i płytkowe 5 x 10 x 0,5 mm³. Hodowla polegała na chłodzeniu w piecu strefowym mieszaniny 65% SbJ₃ i 35% Sb₂S₃ w ampule pyreksowej, z której odpompowano powietrze. Chłodzenie przebiegało z szybkością 12°C/h od temperatury ok. 450°C do temperatur niższych od 400°C.

Podobną metodę zastosowali Nassau i inni [4]. Z rozważań teoretycznych doszli do wniosku, że największe monokryształy można otrzymać stosując układ SbJ₃ i Sb₂S₃ z nadmiarem SbJ₃. Największe kryształy otrzymali, stosując mieszaninę 60% SbJ₃ i 40% Sb₂S₃. Siarczek i jodek zatapiało w pyreksowej ampule odpompowanej z powietrza i wypełnionej azotem. Ampulę chłodzono w piecu strefowym od 450°C do 250°C z szybkością 5°C/h. Największe kryształy osiągały w kierunku osi a i b wymiary 1 do 2 mm. Kompleksowych badań hodowli SbSJ dokonał Neels i współpracownicy [5]. Podają oni, że trudności w syntetyzowaniu SbSJ z SbJ₃ i Sb₂S₃ wynikają z różnic własności fizycznych tych związków. SbJ₃ topi się w temperaturze 170°C, a Sb₂S₃ w temperaturze 555°C. Ciśnienie par SbJ₃ przy 400°C (temp. krystalizacji SbSJ) wynosi około 1 atm, a ciśnienie par Sb₂S₃ przy 400°C wynosi: $3 \cdot 10^{-2}$ atm. W związku z tym w [5] przeprowadzono syntezę SbSJ z czystych składników Sb, S i J, a następnie otrzymaną substancję krystalizowano w piecu strefowym, stosując wahania temperatury w strefie krystalizacji.

Dzięki tej oryginalnej metodzie udało się zmniejszyć ilość powstających zarodków i tym samym zwiększyć wymiary monokryształów. Temperatury max i min, pieca strefowego wynosiły odpowiednio 450°C i 250°C. Największe monokryształy SbSJ osiągały w kierunkach osi a i b do 2 mm.

W pracy [8] pokazano, że szybkość krystalizacji z roztopionej fazy nie wywiera istotnego wpływu na poprzeczne wymiary otrzymywanych monokrysztalicznych igieł SbSJ.

W [9] zastosowano metodę hydrotermalną. Stosowano trzy układy: Sb-S-H₂O, Sb-S-J-Na₂S-H₂O i Sb-S-J-Na₂S-HCl-H₂O. Autoklawy umieszczono w piecu strefowym o temp. 200-400°C z gradientem 20-30°C na wysokość autoklawu. Ciśnienie wewnątrz autoklawu wynosiło 100-1000 atm. Uzyskane monokryształy SbSJ były igłami o długości 30-40 mm i średnicach 0,1-1 mm.

G. Bokaha przeprowadził próby hodowli SbSJ, stosując metodę Bridgmana i wysokie ciśnienie [6], [7]. Do doświadczeń użyto małych monokryształów SbSJ otrzymanych z fazy gazowej. Zostały one umieszczone w kwarcowej ampule zakończonej kapilarą o średnicy 0,5 mm. Całość umieszczono w komorze ciśnieniowej pozwalającej osiągać ciśnienia do 10000 atm. Gazem sprężającym był argon. Krystalizację przeprowadzono chłodząc ampulę w piecu pod ciśnieniem od temperatury około 50°C wyższych od temperatur krystalizacji [6], [7]. Przy ciśnieniu 10000 atm temperatura krystalizacji SbSJ wynosi 598 ± 2°C.

Ta metoda nie prowadzi do uzyskania większych monokryształów, pozwala natomiast na otrzymywanie lasek zrośniętych i sprasowanych igłowych monokryształków SbSJ o dł. 50 mm i średnicy 6-8 mm, których oś pokrywa się z osią c monokryształków igłowych [6]. Łaska taka posiada teksturę o symetrii ∞. m.

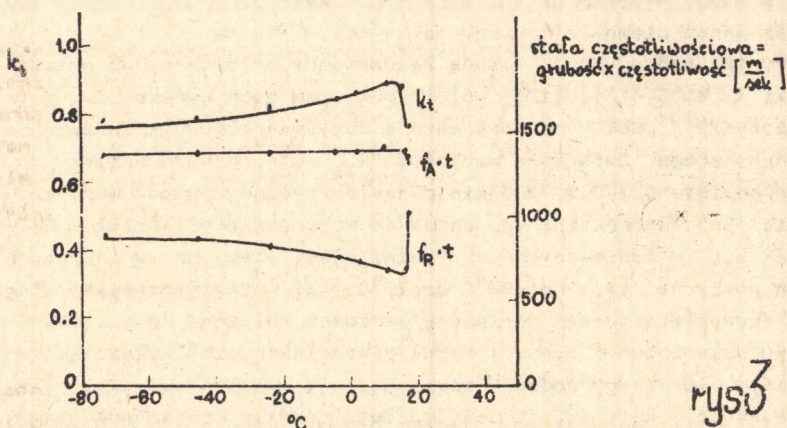
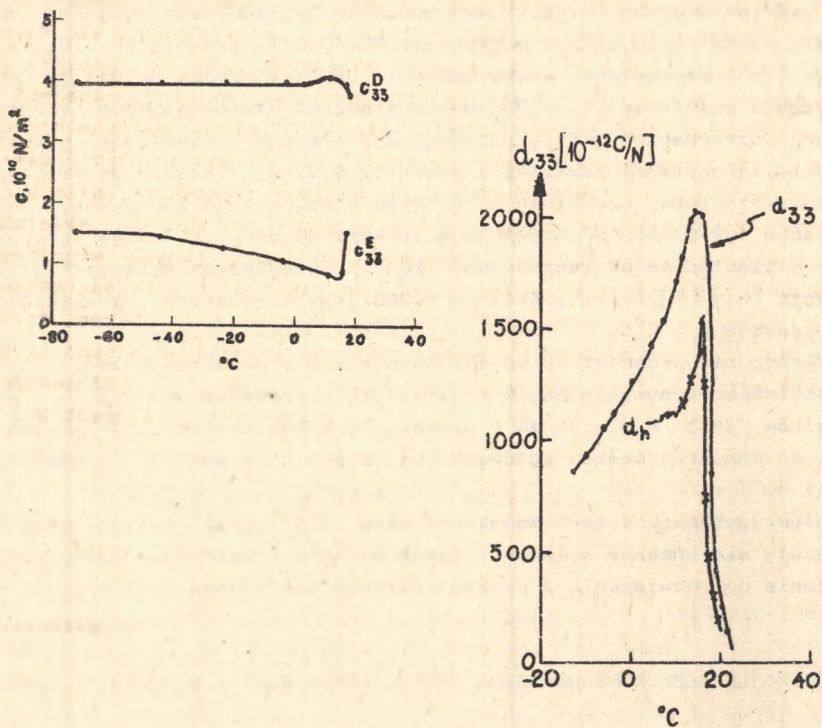
Problem uzyskania dużych monokryształów SbSJ jest zadaniem nad którym pracuje się obecnie w laboratoriach wzrostu kryształów. Jest to istotne zadanie do rozwiązania z punktu widzenia zastosowań SbSJ.

4. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROMECHANICZNE, PIEZOELEKTRYCZNE I SPRĘŻYSTE SbSJ

Stosując metodę rezonansu i antyrezonansu można wyznaczyć współczynnik sprzężenia elektromechanicznego k_{33} oraz stałą sprężystą s_{33} tekstur ∞. m SbSJ. Mierząc przenikalność dielektryczną ϵ_{33} można wyznaczyć również moduł piezoelektryczny d_{33} [14].

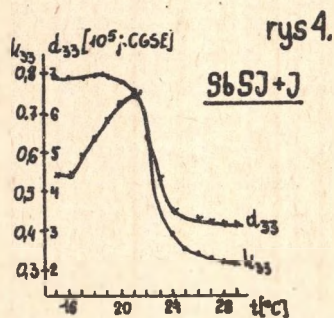
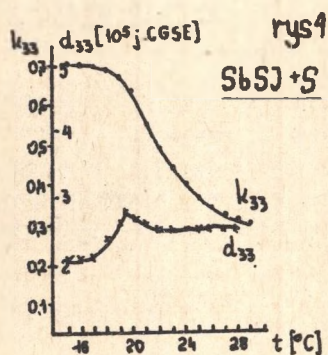
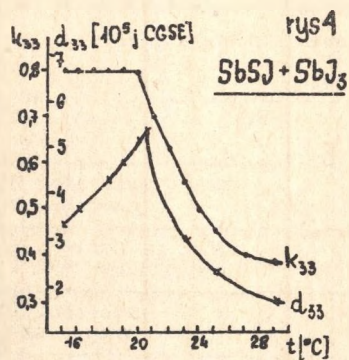
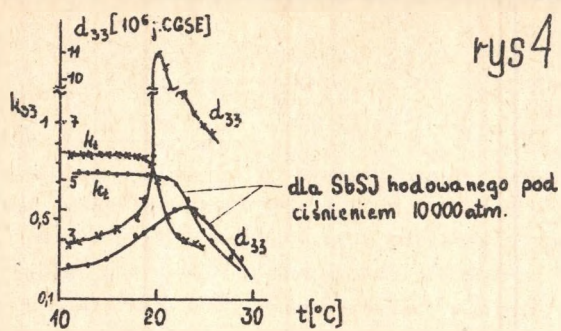
Wyniki badań SbSJ metodą rezonansu i antyrezonansu przedstawiają rysunki 3, 4, 5 [14], [17], [6]. Z pomiarów tych wynika, że w fazie ferroelektrycznej SbSJ posiada bardzo duży współczynnik sprzężenia elektromechanicznego. Zmierzone wartości k_{33} dla różnych próbek zawierają się w przedziale 0,7-0,9. W fazie paraelektrycznej wartość współczynnika sprzężenia elektromechanicznego spada do wartości z przedziału 0,1-0,3. Wartość k_{33} w fazie ferroelektrycznej jest stabilna w zakresach wykonywanych pomiarów, tj.: od -80°C do 20°C [13]. Stała sprężysta dla SbSJ w fazie ferroelektrycznej posiadają wartości zbliżone do modułu Younga dla cynku, aluminium i ołowiu. Moduł piezoelektryczny wykazuje w przejściu fazowym pierwszego rodzaju maksimum.

Wartości k_{33} , d_{33} i c_{33} zależą również od technologii otrzymywania próbek. Próbki SbSJ, otrzymywane pod wysokim ciśnieniem, charakteryzują się mniejszą wartością współczynnika sprzężenia elektromechanicznego oraz

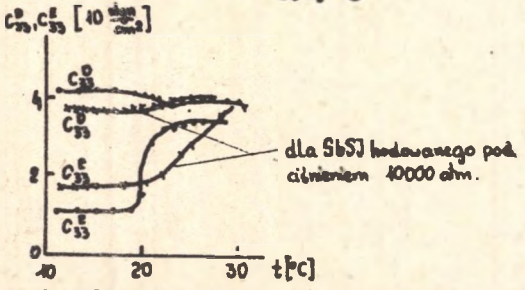
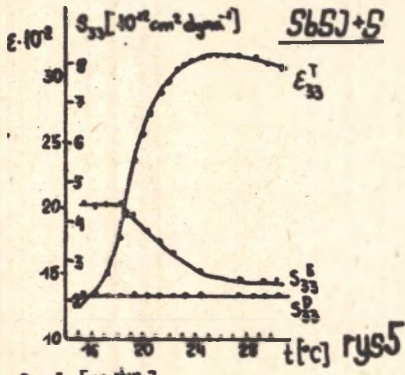
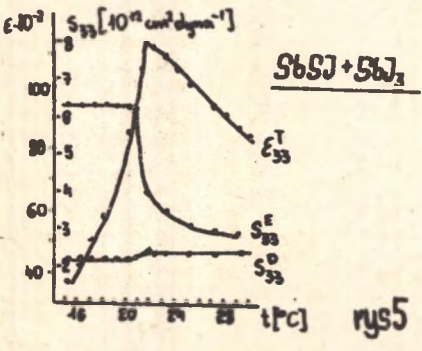
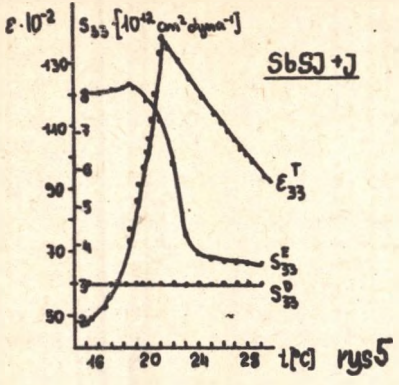


rys 3

Rys. 3. Właściwości sprężyste, piezoelektryczne i elektromechaniczne Sb3J w funkcji temperatury



Rys. 4. Własności piezoelektryczne i elektromechaniczne SbS₃ domieszkowanego i hodowanego pod ciśnieniem



Rys. 5. Właściwości sprężyste i dielektryczne SbSI domieszkowanego i hodowanego pod ciśnieniem

stałej piezoelektrycznej niż SbSJ, hodowany przy ciśnieniu atmosferycznym (rys. 4). Domieszkowanie SbSJ w procesie hodowli zmienia charakter krzywych $d_{33}(T)$ i $\epsilon_{33}(T)$, natomiast mniejszy wpływ wykazuje na przebieg charakterystyk $k_{33}(T)$ i $c_{33}(T)$. Niekorzystny wpływ na własności SbSJ ma domieszka S, która "rozmywa" charakterystykę $k_{33}(T)$, $\epsilon_{33}(T)$ i obniża wartości d_{33} i k_{33} .

W pracy [17] podano wyniki pomiarów przeprowadzonych w temperaturze $17,5^{\circ}\text{C}$ dla SbSJ z domieszkami 1% mol J, SbJ_3 i S:

SbSJ	$S_{33}^D \cdot 10^{12}$ dyn/cm ²	$S_{33}^E \cdot 10^{12}$ dyn/cm ²	k_{33}	$d_{33} \cdot 10^5$ jedn. CGSE
Bez domieszki z fazy gazowej	4,08	10,3	0,78	4,04
Z domieszkę z fazy roztopionej	3,04	8,2	0,8	5,2
Z domieszkę SbJ_3 z fazy roztopionej	2,22	6,38	0,8	4,2
Z domieszkę S z fazy roztopionej	2,2	4,66	0,7	2,2
Z domieszkę S z fazy gazowej	3,7	8,23	0,74	3,5

Domieszki SbS_3 i J "stabilizują" wartość k_{33} w fazie ferroelektrycznej. Domieszka S powoduje duże rozmycie charakterystyki $k_{33}(T)$ w przejściu ferro-parafaza, a ponadto obniża wartość k_{33} w ferro-fazie. Domieszkowanie powoduje zmianę temperaturowych charakterystyk różnych parametrów SbSJ, a także zmianę temperatury przejścia ferro-parafaza.

5. TEMPERATURA PRZEJŚCIA FERRO-PARAFAZA T_c

Temperaturę przejścia ferro-parafaza można wyznaczyć badając temperaturowe charakterystyki takich wielkości, jak: ϵ , k_{33} , c_{33} , d_{33} , polaryzację spontaniczną P_s , prędkość ultradźwięków v , współczynnik pochłaniania ultradźwięków η , szerokość przerwy energetycznej E_g itd.

Wymienione wielkości posiadają w funkcji temperatury przy T_c punkty charakterystyczne w postaci maksimów, zmian nachylenia wykresu lub anomalnie duże zmiany. Na przykład prędkość podłużnej fali ultradźwiękowej w ferro-SbSJ wynosi $2100 \frac{\text{m}}{\text{sek}}$, a w para-SbSJ $2400 \frac{\text{m}}{\text{sek}}$ [16]. Zbadano wpływ wielu domieszek na wartość T_c w jodosiarczku antymonu [9], [10], [13], [15], [17]. Domieszkowanie na ogół wywołuje obniżenie się T_c , ale stwierdzono też możliwość podwyższenia T_c [9], [13], [a]. Z badań wiadomo, że

podstawianie w miejsce Sb, S i J odpowiednich pierwiastków z grup A^V , B^{VI} , C^{VII} (z wyjątkiem zamiany $S \rightarrow O$) prowadzi do powstania związków o niższej T_c niż czystego SbSJ. $T_c(\text{SbSBr}) = 91^\circ\text{K}$, $T_c(\text{BiSBr}) = 108^\circ\text{K}$, $T_c(\text{BiSJ}) = 115^\circ\text{K}$ oraz $T_c(\text{SbSJ}) = 295^\circ\text{K}$ [10]. Dane te potwierdzają w granicach błędów doświadczalnych wyniki pracy [13], w której przeprowadzono szerokie badanie nad możliwością zmian T_c drogą podstawiania w SbSJ pierwiastków grup A^V , B^{VI} , C^{VII} . Wykryto przy tym interesujący związek $\text{Sb}_{90}\text{As}_{10}\text{SJ}$ z $T_c = 0^\circ\text{C}$ oraz $\text{Sb}_{85}\text{Bi}_{10}\text{O}_{20}\text{SJ}$ z $T_c = 65^\circ\text{C}$. Jak dotychczas $\text{Sb}_{85}\text{Bi}_{10}\text{O}_{20}\text{SJ}$ posiada największą ze znanych wartości $T_c = 65^\circ\text{C}$ spośród wszystkich domieszkowanych SbSJ.

Związekanie się T_c wraz z podstawianiem tlenu do SbSJ potwierdzają również wyniki [8]. Autorzy [9] podają możliwość zwiększenia T_c przez wprowadzenie do jodosiarczku antymonu Gd_2O_3 , CuO , Cu_2O_3 , MnO i As_2S_3 . Zastosowano domieszki 0,1-0,3% Gd_2O_3 , CuO , Cu_2O_3 , MnO i As_2S_3 , uzyskując T_c wyższą niż dla czystego SbSJ, ale nie większą od 30°C . W [15] podano wyniki pomiarów T_c domieszkowań metalami:

Kryształ	T_c ($^\circ\text{C}$)
SbSJ + 1,0% Cu	12
SbSJ + 3,7% Ga	12
SbSJ + 2,2% In	24
SbSJ + 2,3% Ge	22
SbSJ + 1,7% Sn	28
SbSJ + 1,3% Pb	32
SbSJ	20

Ołów i cynę powodują największy wzrost T_c w SbSJ. Inne czynniki wpływające na T_c zostały szerzej omówione w [8].

6. PODSUMOWANIE

Jak wynika z przedstawionego przeglądu, SbSJ posiada bardzo duży współczynnik sprzężenia elektromechanicznego, około 0,8-0,9, którego wartość nie zmienia się ze zmianą temperatury w całym zakresie ferroelektrycznym. Badanie wpływu domieszkowania pokazuje, że można regulować temperaturę Curie. Istotne jest podwyższenie temp. Curie, a można osiągnąć to podstawiając tlen w miejsce siarki. Fakty te świadczą, że domieszkowany tlenem $\text{SbS}_{1-x}\text{O}_x\text{J}$, może posłużyć jako dobry materiał w zastosowaniach wykorzystujących zjawiska akustoelektryczne. Otrzymywanie dużych kryształów SbSJ powinna zapewnić opracowywana przez nas zmodyfikowana metoda Scholza [19].

LITERATURA

- [1] Dönges E.: Z. Für Anorg und Allgem Chemia, heft 1-3 (1950).
- [2] Frydkiñ W.: Segnielekttryki - półprzewodniki Izd. Nauka, Moskwa 1976.
- [3] Mori T., Tamura H.: J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 1247.
- [4] Nassau K. i in.: Journal of Crystal Growth 7 (1970) 237.
- [5] Neels H. i in.: Kristall und Technik 2 (1971) 225.
- [6] Boksha S. i in.: Nieorganiczne Materiały 11 (1970) 1951.
- [7] Boksha S.: Journal of Crystal Growth 12 (1972) 113.
- [8] Kidawa A.: Praca magisterska, Otrzymywanie i własności SbS₂.
- [9] Popolitow W. i in.: Izw. AN ZSRR ser. fiz. 2 (1969) 341.
- [10] Pikka T., Frydkiñ W.: FTT 10/11 (1968) 3378.
- [11] Popow S. i in.: Izw. AN ZSRR ser. fiz. 2 (1969) 271.
- [12] Krajnik N. i in.: FTT 8/12 (1966) 3664.
- [13] Nitsche R. i in.: Applied Physics Letters 4/12 (1964) 210.
- [14] Berlincourt O., Jaffe H.: Applied Physics Letters 4/3 (1964) 61.
- [15] Turianica I. i in.: Ukrainiskij Fiziczieskij Żurnał 18/11 (1973) 1918.
- [16] Samulionis W., Kunigielis W.: FTT 11/3 (1969) 844.
- [17] Bieliejew M. i in.: Izw. AN ZSRR ser. fiz. 2 (1969) 331.
- [18] Nako K., Balkanski M.: Phys. Review B 8/12 (1973) 5759.
- [19] Goodman C.H.L.: Rost krystalów, MIR Moskwa 1977, s. 119.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ SbS₂

Резюме

В работе представлено кореткий обзор акустоэлектрических свойств и методов выращивания монокристаллов SbS₂.

Замечания о выращивании монокристаллов SbS₂.

PRODUCTION, PHYSICAL PROPERTIES AND THE POSSIBILITY
OF ACOUSTICAL APPLICATION OF SbS₂ MONOCRYSTALS

Summary

The paper presents a short review of acoustoelectrical properties of SbS₂ monocrystals as well as the method of crystal growth already used in production of these monocrystals. The perspectives and possibilities of acoustical applications are also discussed.