

ЗАЛЕЖНІСТЬ СПЕКТРІВ КРС СТЕКОЛ As_xS_{100-x} ВІД ЕНЕРГІЇ ЗБУДЖУЮЧИХ ФОТОНІВ

А.Ф. Мартон

Кафедра твердотільної електроніки

Проведені дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла стекол As_xS_{100-x} при зміні енергії збудження Раман сигналу. В поєднанні з експериментальними дослідженнями проведені квантово-механічні розрахунки КР спектрів кластерів As_nS_m . Використані методи Хартрі-Фока (HF) і функціоналу густини (DFT).

ВСТУП

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) вже знайшли практичне застосування в якості оптичних елементів, прозорих в ІЧ області спектру, пасивних елементах хвилевідних структур, інтерференційних покриттях і шарах для багаторазового реверсивного оптичного запису інформації [1,2] Важливу роль в забезпеченні стабільних властивостей ХСН відіграє їх структура.

Серед різноманітних методів вивчення структури склоподібних систем найбільш інформативними є методи коливальної спектроскопії, що включають в себе інфрачервону (ІЧ) спектроскопію та спектроскопію комбінаційного розсіювання (СКР) світла [1,2]. Застосування цих методів безпосередньо пов'язане з атомною структурою стекол і несе інформацію як про структуру ближнього порядку, так і про структурні кореляції за межами 1-ї координаційної сфери (т. з. середній порядок).

Довгий час інтерпретація експериментальних СКР та ІЧ спектрів стекол проводилась з використанням порівнянь з

спектрами відповідних кристалів, порошків або розплавів. Серед багатьох моделей щодо пояснення будови скла особливе місце займають кластерні моделі, в яких передбачається наявність фрагментів кристалічної ґратки у структурі скла. Сучасні теоретичні методи та їх програмна реалізація дають можливість досліджувати з перших принципів багато фізичних характеристик кластерів, в тому числі і розраховувати їх ІЧ та СКР спектри [3,4].

Метою даної роботи було експериментальне дослідження та аналіз резонансних КР спектрів стекол системи As-S.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ТА ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження комбінаційного розсіювання світла (КРС) в стеклах системи As-S та кристалічному (κ) κ -As₂S₃ проводилось за допомогою КР micro-Raman Renishaw System 1000 Raman spectrometer (Budapest, Hungary) і Dilor-LabRam spectrometer (Göteborg, Sweden). Обидва спектрометри були обладнані мікроскопами з набором різних об'єктивів. Для прикладу, експериментальна установка Renishaw-1000 для дослідження спектрів мікро-КРС показана на рис. 1.

Для збудження розсіювання в цьому випадку використовувались кілька типів лазерів: 1) діодний лазер з довжиною хвилі $\lambda_{361}=785$ нм (відповідна енергія фотонів $E_{\phi 1}=1.58$ еВ); 2) He-Ne лазер ($\lambda_{362}=632.8$ нм, $E_{\phi 2}=1.96$ еВ); 3) Ar-іонний лазер ($\lambda_{363}=514.5$ нм, $E_{\phi 3}=2.41$ еВ). Це дало можливість з одного боку прослідкувати резонансні явища в КРС спектрах склоподібних халькогенідів, а з іншого – виявити деякі особливості структурних перетворень в них.

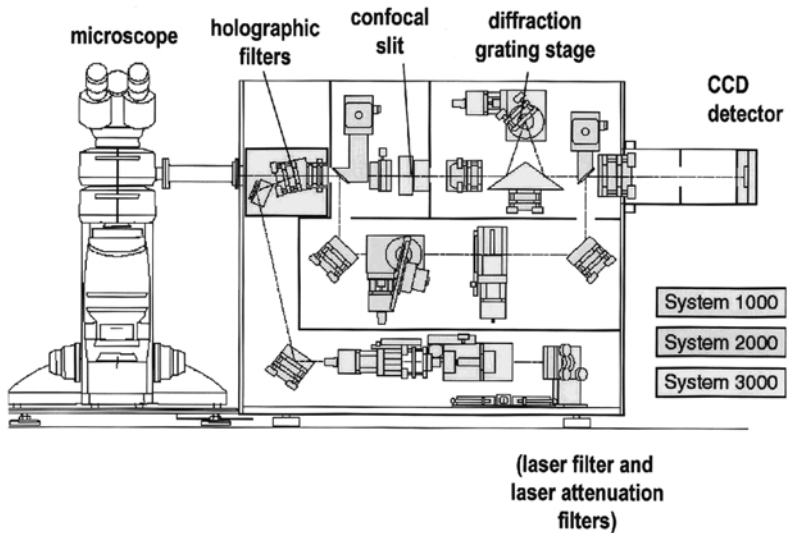


Рис. 1. Схема спектрометра Renishaw System, який включає: 1) голографічний фільтр (відсіює довжину хвилі лазера); 2) фокальну щілину; 3) дифракційну ґратку; 4) лазерний фільтр і фільтр вибору чутливості; 5) CCD детектор; 6) Leica DM/LP мікроскоп.

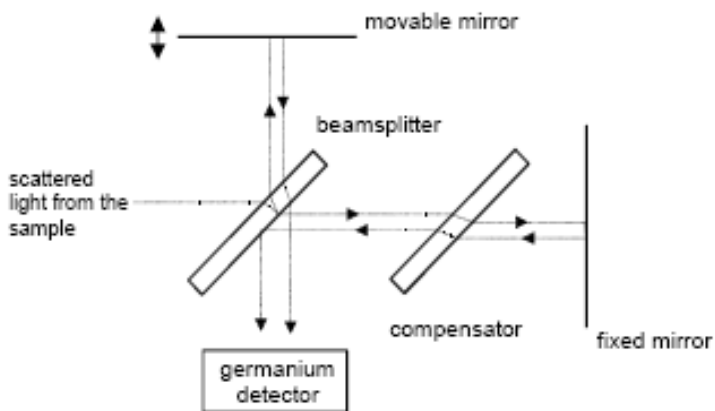


Рис. 2. Схема інтерферометра Майкельсона.

Для вимірювань КРС використовувалась також високо-роздільна спектроскопія КРС з фур'є-трансформацією. Практично, високороздільні частотні спектри розсіяного світла можуть бути отримані з допомогою інтерферометра Майкельсона (Michelson), зображеного на рис. 2. В якості джерела збудження використовувався Nd:YAG лазер з потужністю більше 500 мВт і довжиною хвилі $\lambda_{36}=1064$ нм ($E_{36}=1.17$ еВ).

При дослідженнях КРС стекол вихідна потужність лазерного випромінювання складала 90 мВт. Вимірювання проводились при кімнатній температурі з використанням 180° конфігурації. Роздільна здатність спектрометра складала ~ 1 см $^{-1}$. При вимірах охоплювався широкий спектральний діапазон від 50 до 3600 см $^{-1}$ для стоксової частини спектру.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 3, 4, 5 представлені експериментальні КР спектри стекол системи As-S різного складу (с-As $_6$ S $_{94}$, с-As $_{40}$ S $_{60}$, с-As $_{45}$ S $_{55}$), зняті при різних довжинах хвиль лазерного збудження. Видно, що спектри однакових складів, зняті при різних λ_{36} , мають відмінності. Ці відмінності полягають в появі додаткових смуг, уширенні і зростанні інтенсивності певних смуг в КР спектрах стекол всіх складів, збуджених з меншою довжиною хвилі лазера. Як було виявлено в [5] при збудженні КР сигналу з $h\nu < E_0$ це пов'язано з резонансними ефектами при таких енергіях збудження. Крім ефектів пов'язаних з резонансом, в КР спектрах всіх стекол с-As $_x$ S $_{1-x}$, знятих при енергії збудження $E=2,54$ еВ було виявлено інтенсивне двофонове розсіювання в області біля 680 см $^{-1}$ при $\lambda_{36} \geq 488$ нм, тоді як при $\lambda_{36,3}=632.8$ нм його інтенсивність незначна.

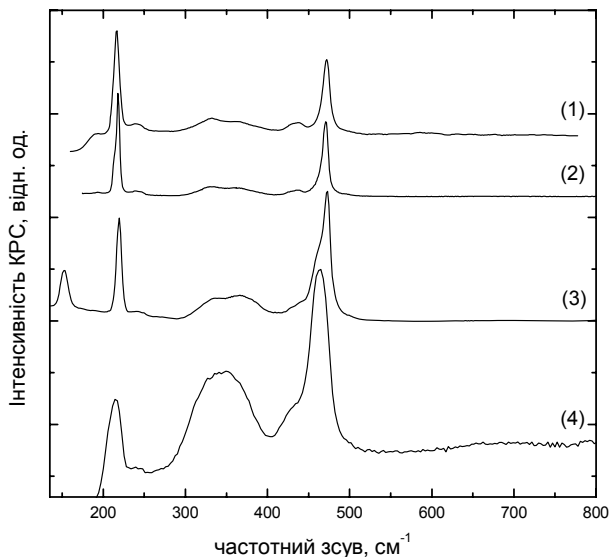


Рис. 3. Залежність спектрів мікро-КРС $c\text{-As}_6\text{S}_{94}$ від довжини хвилі лазерного збудження: 1) $\lambda_{36,2}=785$ нм.; 2) $\lambda_{36,3}=632.8$ нм.; 3) $\lambda_{36,4}=514.5$ нм.; 4) $\lambda_{36,5}=488$ нм

При наближенні енергії збуджуючих фотонів до ширини забороненої зони E_0 , в спектрах КРС відбуваються резонансні ефекти, пов'язані з переходами із збудженого електронного стану [6]. Наслідком цього є зростання ліній відповідних переходів. Як видно з рис. 3. (крива 3), збільшення енергії збуджуючих фотонів (E_{36}) від 1.96 до 2.41 eV приводить до незначного уширення і зростання інтенсивності смуги при 470 см^{-1} в спектрі КРС $c\text{-As}_6\text{S}_{94}$, характерної для коливань атомів в молекулі S_8 .

При подальшому рості E_{36} (2.54 eV) в спектрі КРС $c\text{-As}_6\text{S}_{94}$ (рис. 3, крива 4) виявлено низькочастотне зміщення смуги, характерної для S-S коливань, до 465 см^{-1} , що може свідчити про перетворення сірки з кілець S_8 у ланцюжки S_n . Оскільки одночасно спостерігається зростання інтенсивності і уширення смуги в області 345 см^{-1} , то можна при-

пустити, що кінцеві сірки утворених ланцюжків примикають до атомів As.

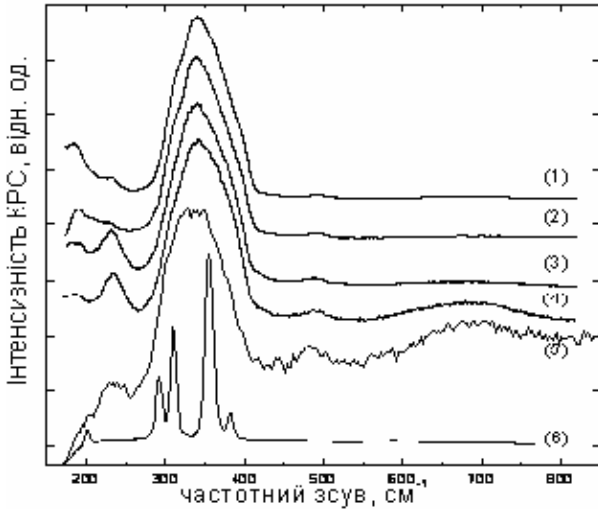


Рис. 4 Залежність спектрів КРС $c\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ від довжини хвилі лазерного збудження: 1) $\lambda_{36.1}=1064$ нм.; 2) $\lambda_{36.2}=785$ нм.; 3) $\lambda_{36.3}=632.8$ нм.; 4) $\lambda_{36.4}=514.5$ нм.; 5) $\lambda_{36.5}=488$ нм.; 6) спектр КРС полікристалічного As_2S_3 .

Найбільш важливі особливості в залежності спектрів КРС від E_{36} були виявлені у випадку стекол As-S стехіометричного складу та складу збагаченого миш'яком.

На рис. 4. представлені спектри КРС $c\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$, зняті при різних довжинах хвиль лазерного збудження. Спостережувану смугу в спектрі КРС $c\text{-As}_x\text{S}_{100-x}$ ($x \geq 40$) при 231 cm^{-1} пов'язують з наявністю в матриці структури скла зв'язків As-As [5,6,7]. Такого типу зв'язки (As-As) реалізується як в кластерах миш'яку, так і в молекулах As_4S_4 та As_4S_3 . Поява молекул As_4S_4 чітко спостерігається в спектрі КРС із збільшенням вмістом As ($c\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$) (Рис. 5). Смуги при 358,

219, 188 cm^{-1} характерні для молекул $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$, в той час, як смуга при 271 cm^{-1} характерна для As_4S_3 [3,4].

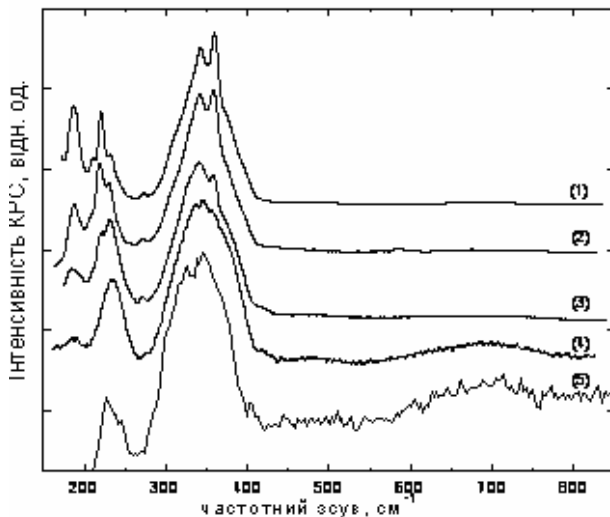


Рис. 5. Залежність спектрів КРС $c\text{-As}_{45}\text{S}_{55}$ від довжини хвилі лазерного збудження: 1) $\lambda_{36.1}=1064$ нм.; 2) $\lambda_{36.2}=785$ нм.; 3) $\lambda_{36.3}=632.8$ нм.; 4) $\lambda_{36.4}=514.5$ нм.; 5) $\lambda_{36.5}=488$ нм.

В спектрах системи As-S збагачених миш'яком в області 180-250 і 300-400 cm^{-1} були виявлені особливості, які резонансом пояснюються вже не можуть. Очевидно вони пов'язані з можливими фотоструктурними перетвореннями в самих стеклах. Дійсно, в [7] виявлено зміни в спектрах рентгенівського розсіювання кристалів As_4S_4 , опромінених світлом з видимої області спектру. Було встановлено, що обидві α і β модифікації $\kappa\text{-As}_4\text{S}_4$ [6,7] при опроміненні переходять в форму парареальгар. Крім ефектів фотоструктурного перетворення, в літературі описано, що у стеклах обох складів спостерігається окиснення, яке приводить до появи окисної фази As_4O_6 на поверхні плівки трисульфіді

миш'яку (As_2S_3) при лазерному опроміненні. Тому такі процеси будуть предметом подальших досліджень [8].

ВИСНОВКИ

1. Виявлено, що у спектрах мікро-КРС стекол As_xS_{100-x} , збагачених сіркою, зростання енергії збуджуючих фотонів до $E_{36}=2,41$ eВ при густині $P=103$ Вт/см² призводить до перетворення кільцеподібних молекул S_8 в ланцюжкоподібну сірку типу S_n .
2. При збудженні спектрів мікро-КРС стекол As_xS_{100-x} джерелами з енергією фотонів (E_{36}) більшою за 1,96 eВ і густиною 103 Вт/см² у миш'якозбагачених стеклах і трисульфіді миш'яку відбуваються інтенсивні поліморфні перетворення типу реальгар-парареальгар ($\alpha(\beta)-As_4S_4 \rightarrow \rho-As_4S_4$). Початок перетворень у спектрах зафіксовано при $E_{36}=1,58$ eВ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nemkritályos szilárd anyagok szerkezete es spektroszkópiai vizsgálata/ I.Beszeda, T. Hadhazy, S. Kokenyesi, V. Mitsa. // Nyiregyháza–Ungvár. Patent. Uzhgorod – 1994. – 102 p.
2. Міца В. М. Кореляції структури, динамічної та променевої стійкостей широкозонних некристалічних напівпровідників: Автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10 / Інф.- видавн. Центр Товариства “Знання” України. - К., 2003. – 26 с.
3. Spectral dimensions and free volume in As_xS_{1-x} glasses/ Mateleshko N., Veres M., Mitsa V., Melnichenko T., Rosola I. // Physics and Chemistry of Solid State (Ukraine). – 2000. –Vol.1, №2. – P. 241–244.

4. Mataleshko N.I., Mitsa V.M., Kikineshi O.O. Vibrational spectra and structural studies of Hg-As-S glasses // Fizika A. – 1999. – Vol.8, №1. – P. 17–24.
5. Billes F., Mitsa V., Fejes I., Mateleshko N., Fejesh I. Calculation of the vibrational spectra of arsenic sulfide clusters. Journal Molecular Structure-1999. Vol.513. - P. 109-115.
6. Fejesh I., Billes F., Mitsa V. A theoretical study of effect on the vibrational spectrum of the stepwise by selenium substitution in arsenic pentasulfide// Journal of Molecular Structure . –2000. – Vol.531. – P. 407-414.
7. Holomb R., Mitsa V. Boson peak of As_xS_{1-x} glasses and theoretical calculations of low frequencies clusters vibrations // J. Solid State Commun. - V.129. - 2004. - P.655-659.
8. О. Міца, А. Мартон, К.Петков. Моделювання процесу формування окисного шару на поверхні некристалічних оптичних середовищ “УНКФН-3”, Україна, Одеса, 17-22 червня 2007 р.