

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ СИСТЕМЫ As-Ge-Se

А.И. ИСАЕВ, С.И. МЕХТИЕВА, Х.И. МАМЕДОВА, Р.И. АЛЕКБЕРОВ,
С.С. БАБАЕВ, Н.Н. ЭМИНОВА

Институт физики НАН Азербайджана, AZ-1143, Баку, пр. Г. Джавида, 131
physics.humay@mail.ru

Методом исследования спектров комбинационного рассеяния и пропускания, а также измерением плотности определены виды структурных элементов и химических связей, образующих аморфную матрицу ХСП системы As-Ge-Se и изменения, происходящие в них в зависимости от химического состава. Наблюдаемые изменения в спектрах комбинационного рассеяния и особенности зависимостей оптических и других параметров от химического состава объяснены в рамках модели химического упорядочения, с учетом существования локальных состояний вблизи границы разрешенных зон.

Ключевые слова: Плотность упаковки, энергия связи, корреляция.

PACS: 81.05.Gc

Задача создания новых материалов с высокой прозрачностью в инфракрасной (ИК) области спектра, с высоким значением показателя преломления, химической стойкостью, высокой оптической нелинейностью продолжает оставаться актуальной. Так как материалы с отмеченными особенностями являются перспективными для использования в оптоэлектронике, волоконной оптике, нелинейных оптических системах и в устройствах памяти. Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), особенно многокомпонентные, позволяют решить представленную задачу. Изменяя химический состав, либо введением примесей, модифицирующих структуру, можно повлиять на макроскопические свойства.

Целью настоящей работы, является исследование структуры и оптических свойств системы As-Ge-Se и выявление корреляции между ними. С этой целью сняты спектры пропускания и комбинационного рассеяния, а также измерена плотность системы As-Ge-Se, отличающейся химическим составом. Синтез образцов и экспериментальные исследования проведены по методу предложенные в работе [1,2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ: СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

На рисунке 1 представлен спектр комбинационного рассеяния света системы As-Ge-Se ($As_8Ge_6Se_{86}$, $As_{16,67}Ge_{8,33}Se_{75}$, $As_{10}Ge_{20}Se_{70}$, $As_{25}Ge_{12,5}Se_{62,5}$, $As_{18,2}Ge_{18,2}Se_{63,6}$, $As_{17}Ge_{28}Se_{55}$). На спектре состава $As_8Ge_6Se_{86}$ наблюдается широкая полоса, охватывающие интервал частоты $198 \div 285 \text{ см}^{-1}$ с характерными частотами при 218, 220, 230, 236, 252 см^{-1} и плечом при интервале $265 \div 285 \text{ см}^{-1}$, и полоса при $178 \div 198 \text{ см}^{-1}$. С ростом содержания As и Ge первая полоса ослабляется, а вторая - усиливается, что свидетельствует об изменении, происходящих, как в видах связи, так и в структурных. Изменения, происходящее в спектре комбинационного рассеяния,

а также в других оптических свойствах можно объяснить использованием основных принципов метода химической связи (Chemical bond approaches model CBA) [3-5].

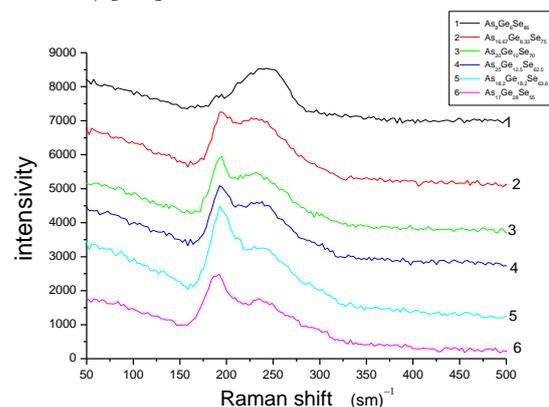


Рис.1 Спектры комбинационного рассеяния света ХСП системы As-Ge-Se.

Согласно CBA вероятность образования гетерополярных связей превосходит гомополярные связи, причем вначале формируются самые прочные связи (связи с высокими энергиями) и последовательность образования указанных связей соответствует последовательности убывания энергии до тех пор, пока не будет удовлетворена доступная валентность атомов и наконец, энергия связи аддитивна. Этот модель также предсказывает, что в многокомпонентных халькогенидных стеклообразных системах (где координационного числа (Z) изменяется в широком интервале, например As-Ge-Se) существует критический состав, при котором существуют только гетерополярные связи.

Структура четвертого состава, представленного в таблице будет состоять из полностью сшитых тетраэдрических ($Ge[Se_{1/2}]_4$) и пирамидальных структурных единиц ($AsSe_{3/2}$), которые состоят из энергетически выгодных гетерополярных связей. Химические формулы данного состава можно представить в виде $0,625 (As_{0,4}Se_{0,6})$, $0,375$

(Ge_{0,333}Se_{0,666}). В первых три состава наряду с указанными элементами, также участвуют гомеополарные связи между халькогенными атомами, т.е. избыточные селеновые атомы участвуют в связывании указанных элементов, а также соединяются между собой в цепных и кольцевых образованиях. Отмеченная структурная особенность хорошо отражена в спектре комбинационного рассеяния первого состава, где наблюдаются полосы 198 ÷ 285 см⁻¹ с хорошо выраженными максимумами, соответствующими колебаниям кольцевых (Se₈) (252 см⁻¹) и цепных молекул – Se-Se-Se ... (236 см⁻¹) [6-8]. С уменьшением концентрации атомов халькогена спектр претерпевает существенное изменение. Полоса, соответствующая структурным элементам в которых преимущественно участвуют ковалентно связанные атомы селена (198 ÷ 285 см⁻¹) постепенно исчезает, но появляется новая полоса, охватывающая интервал 170 ÷ 218 см⁻¹, где широкий максимум при ~ 195 см⁻¹ связан с симметричным колебанием растяжения тетраэдрических Ge[Se_{1/2}]₄ структурных элементов [9-10]. Узкий пик при ~ 218 см⁻¹ соответствует колебаниям концевых атомов Se в тетраэдрических и пирамидальных структурных единицах [11-12]. Слабый максимум при ~ 230 см⁻¹ соответствует пирамидальным структурным единицам AsSe_{3/2}. Из-за высокой вероятности образования связи Ge – Se (их энергия связи высокая (таблица 2)) пик, касающийся Ge[Se_{1/2}]₄ (~ 195 см⁻¹) проявляется более интенсивно.

Последний состав отличается излишком атомов нехалькогенных элементов. Благодаря высокой энергии связи Ge-Se удовлетворяется доступная валентность большинства атомов германия, избыточная доля нехалькогенных атомов (мышьяка и малое количество атомов германия) образует связи Ge-As и As-As, частоты которых находятся в интервале 170 ÷ 185 см⁻¹.

СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

На рис. 2 представлены спектры оптического поглощения исследованных материалов. В области высоких значений энергии падающего фотона коэффициент оптического поглощения ($\alpha \geq 10^4$ см⁻¹)

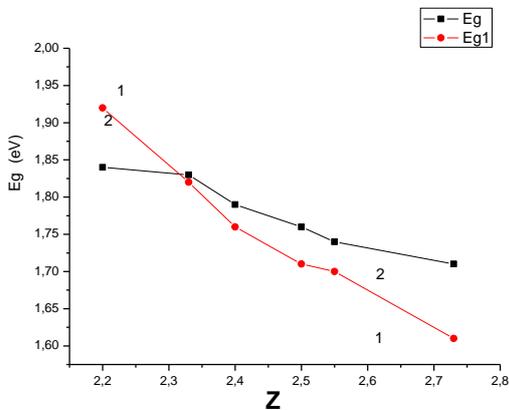


Рис.3 Графики зависимостью экспериментальных и расчетных значений E_g от Z

подчиняется закону Тауца [13-14] для разрешенных не прямых оптических переходов

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^2 \tag{1}$$

где, A – коэффициент, слабо зависящий от температуры.

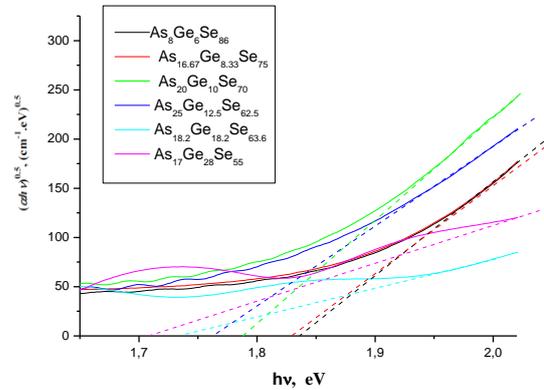


Рис.2 Спектры оптического поглощения света ХСП системы As-Ge-Se

Линейный ход указанной зависимости в достаточно широком интервале энергии фотона свидетельствует о том, что в исследованных материалах электронные переходы соответствуют к не прямом разрешенным переходам. Экстраполируя линейную часть кривых на нулевое поглощение, определена оптическая ширина запрещенной зоны.

С целью выявления корреляции между локальной структурой и оптическими свойствами вычислены среднее значения (Z) (таблица)

$$Z = 4X_{Ge} + 3X_{As} + 2 X_{Se} \tag{2}$$

где X_{Ge} , X_{As} и X_{Se} молярная доля элементов в ХСП составе. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от координационного числа представлены на рис.3

Как видно из рис.3 значение E_g уменьшается с увеличением Z. На этом же рисунке также представлены E_g , вычисленные согласно формуле, предложенной авторами работы [15] для многокомпонентных стекол ($A_xB_yC_z$):

$$E_g^r = x E_g(A) + y E_g(B) + z E_g(C) \tag{3}$$

где $E_g(A)$, $E_g(B)$ и $E_g(C)$ ширины запрещенной зоны элементарных веществ, входящие в многокомпонентных материал. $E_g(Se) = 2,05eV$; $E_g(As) = 1,2eV$; $E_g(Ge) = 1eV$ [16]

Как видно из рисунка, рассчитанные значения E_g удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

Изменения в значении ширины запрещенной зоны происходит в результате изменения энергии связи, когезионной энергии (энергия, требуемая для

разрыва всех связей) и плотности вещества. По методу предложенными авторами работы [17] вычислены энергия связи между атомами, входящими в исследованные составы. Учитывая ожидаемые химические связи, их энергии, а также

их процентную долю в исследованных материалах, оценена когезионная энергия (cohesive energy – CE) и среднее значение энергии связи (E_m) и полученные результаты представлены в таблице.

Химические связи и их процентные доли в исследованных составах

Таблица

| Состав | Z | $\chi \cdot 10^{22}$ (μ^{-3}) | Ge-Se | As-Se | Se-Se | Ge-As | As-As | CE kcal/mol | E_m (eV) |
|--|------|--|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|---------------|
| As ₈ Ge ₆ Se ₈₆ | 2,2 | 3,27 | 0,212 | 0,218 | 0,564 | | | 41,86 | 1,89 |
| As _{16,67} Ge _{8,33} Se ₇₅ | 2,33 | 3,2 | 0,285 | 0,430 | 0,286 | | | 41,96 | 2,01 |
| As ₂₀ Ge ₁₀ Se ₇₀ | 2,4 | 3,29 | 0,661 | 0,250 | 0,125 | | | 45,36 | 2,1 |
| As ₂₅ Ge _{12,5} Se _{62,5} | 2,5 | 3,44 | 0,396 | 0,6 | | | | 41,9 | 2,25 |
| As _{18,2} Ge _{18,2} Se _{63,6} | 2,55 | 3,38 | 0,566 | 0,428 | | | 0,001 | 42,84 | 2,35 |
| As ₁₇ Ge ₂₈ Se ₅₅ | 2,73 | 3,41 | 0,799 | | | 0,015 | 0,18 | 43,58 | 2,28 |

Как видно из таблицы, с ростом Z (увеличением концентрации нехалькогенных атомов) CE, E_m . Несоответствие между ходом изменения оптической ширины запрещенной зоны и когезионной энергии и среднего значения энергии связи от значения Z (рис.3, таблица) (уменьшения первого сопровождается ростом второго и третьего), по-видимому, связаны с тем, что в модели СВА не учитываются дефекты типа оборванные связи и Ван-дер ваальсовы связи между молекулярными единицами. В действительности в работах [1-2,18] показаны, что при добавки в селен элемента с большим координационным числом ($Z > 2$, например мышьяк или германий) происходит разрыв кольцевых и цепных молекул, в результате

чего, сильно возрастает концентрация дефектов, связанных с ними, что сопровождается с ростом концентрации локальных электронных состояний в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны и дно зоны проводимости. Это в свою очередь сопровождается продлением хвоста разрешенных зон и уменьшением ширины запрещенной зоны. Другой причиной уменьшения E_g является наблюдаемый рост плотности упаковки - числа атомов в единице объема (таблица), что вызывает, понижение дна зоны проводимости. Таким образом происходит уменьшение ширины запрещенной зоны (рис.3).

- [1] A.I. Isayev, S.I. Mekhtieva, R. I.Alekperov, et. all. Solid State Commun. V.149,iss1-2,p.45-49
- [2] S.I.Mekhtiyeva., A.I.Isayev., M.Fabian., R.I. Alekberov J. Non - Cryst. Sol. v.470, №15, (2017), p.152-159
- [3] J. Bicerano and S. R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Sol., V. 74, N.1, 1985, pp. 75-84
- [4] S. R Elliot, "Physics of Amorphous Solids," Longman Inc., New York, 1984
- [5] G. Saffarini, J. Matthiesenm, R. Blachnik , Physica B 305 (2001) 293–297
- [6] V.S. Vassilev, Z.G. Ivanova, L. Aljihmani, E. Cernoskova,Z. Cernosek, Mater. Letters 59, 85 (2005)
- [7] C. Zha, R. Wang, A. Smith, A. Prasad, R. A. Jarvis, B. Luther-Davies J Mater Sci: Mater Electron (2007) 18:S389–S392
- [8] V. Kovanda, Mir Vicek, H. Jain. J. Non-Cryst. Sol., 326&327, 88 (2003)
- [9] A. V. Stronski, M. Vlceka, M. V. Sopinsky, Chalcogenide Letters Vol. 2, No. 11, 2005, p. 111
- [10] P. Tronc, M. Bensoussan, and A. Brenac, Phys. Rev. B **8**, 5947-5956 (1973)
- [11] P. Nèmec, S. Zhang, V. Nazabal, K. Fedus, G. Boudebs, A. Moreac, M. Cathelinaud, and X.H. Zhang, Optics Express **18**, 22944-22957 (2010)
- [12] V.Q. Nguen, J.S.Sanghera, J.A. Freitas, I.D. Aggrawal, I.K. Lloyd, J. Non-Cryst. Sol., **248**, 103 (1999)
- [13] J. Tauc, in: J. Tauc (Ed.), Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, New York, 1974, p. 171
- [14] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu, Phys. Status Solidi 15 (1966) 627
- [15] K. Shimakawa, J. Non-Cryst. Sol., **1981**, 43, 229
- [16] H. Momm, Э. Девус « Электронные процессы в некристаллических веществах» М., Мир, 1982
- [17] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960
- [18] С.И. Мехтиева, Д.Ш. Абдинов «Развитие физики селена», Баку, Элм, 2000.- 232с.
- [19]