

УДК 539.213

© 1992

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В АМОРФНЫХ СЛОЯХ As_xSe_{100-x} . АНОМАЛИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ

В. И. Микла, А. А. Баганич, А. П. Соколов,
Д. Г. Семак, А. П. Шебанин

Приводятся результаты исследований спектров комбинационного рассеяния света в аморфных материалах системы мышьяк—селен с содержанием As до 20 ат.%. С особой тщательностью проанализирована область вблизи составов, соответствующих экстремальным точкам на концентрационных зависимостях температуры размягчения, плотности, величины и энергии активации проводимости на постоянном токе и др. Предпринята попытка связать немонотонный характер изменения спектров комбинационного рассеяния при росте содержания мышьяка с определенными структурными изменениями на масштабах ближнего порядка.

Среди некристаллических полупроводников из системы As—Se, представляющих собой помимо научного и несомненный практический интерес ввиду реальных возможностей технического использования (например, в качестве фоточувствительных слоев электрофотографических аппаратов), к наиболее изученным можно отнести стехиометрический $As_{40}Se_{60}$; составы заключены в концентрационном интервале $30 \leq x \leq 50$ ат. % As. Сведения же о разнообразных свойствах составов, обогащенных селеном, хотя и не столь обширны и многочисленны, однако явственно указывают на их неординарность. Наглядным подтверждением тому могут служить обнаруженные для ряда фундаментальных свойств экстремумы (в отдельных случаях — немонотонность) концентрационных зависимостей при содержании мышьяка 4—8 ат. %. Так, температура размягчения T_g до 6—8 ат. % увеличивается линейно, затем, при дальнейшем росте содержания мышьяка, ее изменение становится сублинейным [1–3] (рис. 1). На кривых микротвердости, плотности имеется отчетливый минимум, отвечающий составу 8 ат. % As [1–4]. В этой области обнаруживается минимум проводимости на постоянном токе и ее предэкспоненциального множителя; для энергии активации проводимости также характерна некоторая немонотонность [1, 4, 5]. Особенно резко проявляется изменение содержания мышьяка в экспериментах по дрейфу носителей [6–9]: примечательно не только отсутствие сигнала дрейфа дырок для $2 \leq x \leq 6$ ат. % As, но и существенно различный характер сигнала по обе стороны выделенного концентрационного интервала (при $x < 2$ ат. % импульс с хорошо разрешенным временем пролета, а для $x > 6$ ат. % форма импульса представляется как бы суперпозицией сигнала дрейфа в Se и $As_{40}Se_{60}$). По схожести, неаддитивному закону с ростом содержания мышьяка изменяются фоточувствительность (см., например, [10]) и релаксационные параметры предварительно фотовозбужденных образцов [11, 12].

Таким образом, в стеклообразной системе As—Se в интервале 0—10 ат. % As имеется область составов, обогащенных селеном, в которой фундаментальные физические свойства проходят через определенный экстремум либо заметно изменяют характер зависимости от состава. Поэтому вполне резонно, на наш взгляд, увязать такое поведение со спецификой изменения взаимного располо-

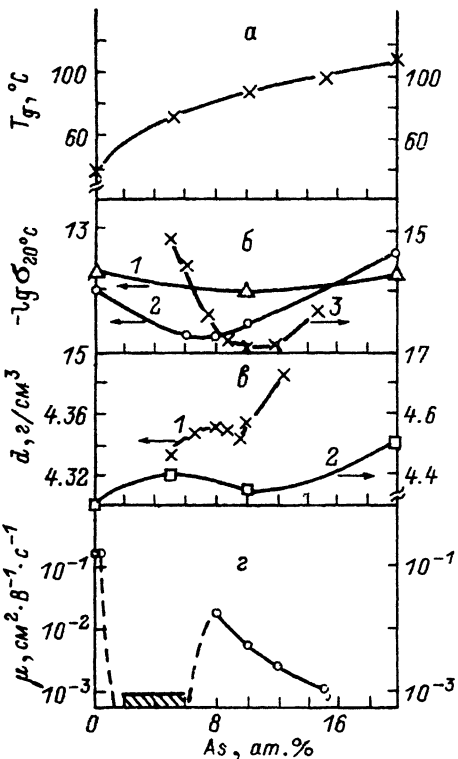


Рис. 1. Концентрационные зависимости фундаментальных физических свойств стеклообразных As_xSe_{100-x} .

a — температура размягчения [°C]; *б* — проводимость на постоянном токе. 1 — [°], 2 — [10], 3 — [°]; *в* — плотность (1, 2). 1 — [°], 2 — [°]; *г* — дрейфовая подвижность.

жения атомов (атомной структурой) аморфных слоев As_xSe_{100-x} для значений $2 \leq x \leq 6$ ат. %.

1. Спектры комбинационного рассеяния света

Измерения спектров комбинационного рассеяния (КР) проводились в геометрии 90° рассеяния на приборах ДФС-24 и U-1000. В качестве источника возбуждения использовался криптоновый ($\lambda = 0.647$ мкм) лазер. Спектральная ширина щелей составляла ~ 1.5 см $^{-1}$. Поляризация возбуждающего света лежала в плоскости рассеяния.

Массивные образцы из синтезированных стекол As_xSe_{100-x} ($x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20$ и 40 ат. %) готовились в виде параллелепипедов с полированными гранями, аморфные слои напылялись на неподогреваемые подложки.

Измерения проводились при $T = 300$

К. Для исключения влияния фотоструктурных превращений, приводящих к изменению спектра, подобных рассматриваемым в [12] на примере аморфного селена, интенсивность возбуждающего КР света выбиралась 3—5 мВт. В таких условиях экспериментальные спектры, полученные в разных точках образца, совпадали, а при многократных циклах регистрации практически не изменялись.

Общий вид спектра комбинационного рассеяния аморфных пленок Se и $As_{15}Se_{85}$ представлен на рис. 2. В высокочастотной области доминирует максимум при 255 см $^{-1}$, при низких частотах наблюдается широкий бесструктурный пик с $\omega_{max} \approx 16 \div 20$ см $^{-1}$, характерный для спектров КР всех аморфных и стеклообразных материалов — бозонный пик. Сопоставление спектров Se и $As_{15}Se_{85}$ демонстрирует качественное согласие между собой их общего вида в низкочастотном интервале 10 см $^{-1} < \omega < 100$ см $^{-1}$. Наряду с этим различие контуров основного максимума в области частот валентных колебаний очевидно. Так, по мере роста содержания мышьяка прослеживается трансформация спектра КР в этой области (рис. 3). Из наиболее характерных ее моментов отметим уширение спектра с увеличением добавок мышьяка, подъем интенсивности рассеяния со стороны низкочастотного крыла основного максимума и появление размытой полосы при 220 — 230 см $^{-1}$, по частоте соответствующей наиболее интенсивной моде спектра стехиометрического состава $As_{40}Se_{60}$. Кроме того, заметно также некоторое смещение основного максимума (в *a*-Se он располагается при ~ 253 см $^{-1}$) в сторону больших частот.

В интервале 0 — 2 ат. % As интенсивность полосы при 220 — 230 см $^{-1}$ остается практически неизменной. Затем, при $2 \leq x \leq 6$ ат. %, происходит резкое увеличение интенсивности упомянутой полосы. Последующее увеличение содержания мышьяка в стеклах As_xSe_{100-x} сопровождается дальнейшим (монотонным)

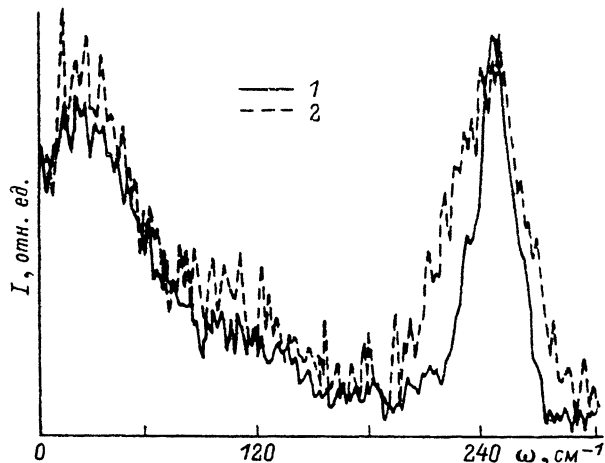


Рис. 2. Спектры КР аморфных Se (1) и $As_{15}Se_{85}$ (2).

ростом ее интенсивности. Для составов с содержанием мышьяка более 35 ат. % мода при $\sim 220 \text{ см}^{-1}$ становится доминирующей в спектре КР.

Вплоть до состава As_5Se_{95} спектр КР в области главного максимума практически симметричен относительно частоты $\omega_{\text{max}} = 253 \text{ см}^{-1}$. При большем содержании мышьяка прослеживается его асимметричное уширение со стороны низкочастотного крыла этого максимума.

Визуально спектры КР стеклообразных As_xSe_{100-x} с $0 < x < 40$ ат. % представляют собой как бы суперпозицию спектров селена и триселенида мышьяка. Произведенные нами расчеты показали, что, несмотря на сходство контуров основных полос, наблюдается систематическое расхождение между спектрами, полученными аппроксимацией (интенсивность рассеяния для таковых определялась как сумма интенсивностей рассеяния

$$J_{As_xSe_{100-x}} = J_{Se} + kJ_{As_40Se_{60}},$$

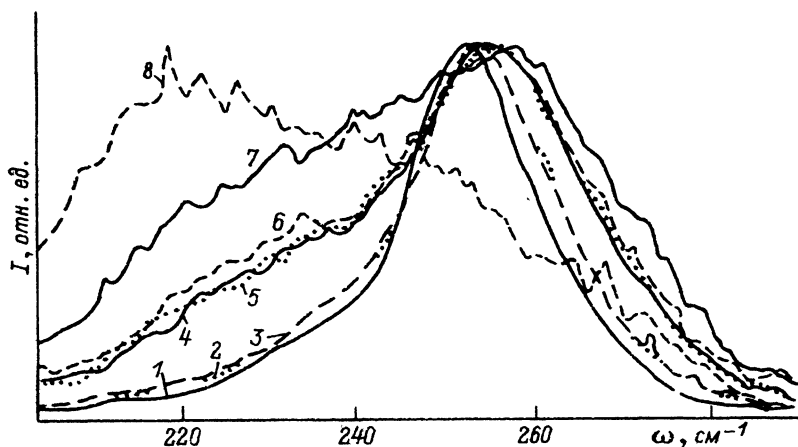


Рис. 3. Спектры КР аморфных As_xSe_{100-x} в области валентной моды.

$x=0$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6), 20 (7), 40 ат. % (8).

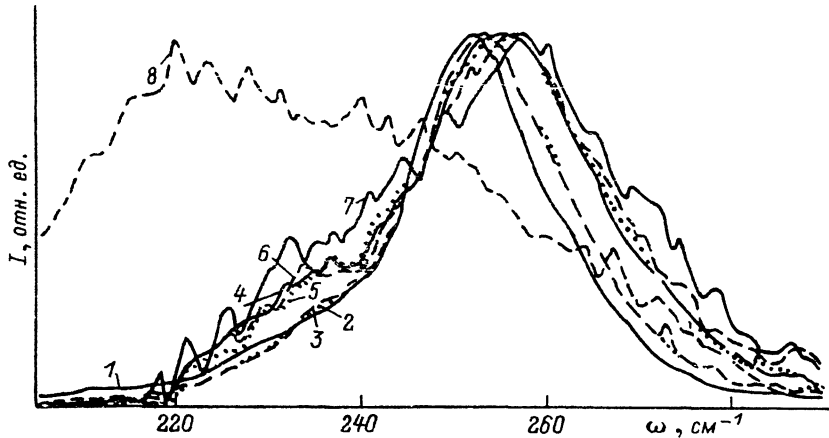


Рис. 4. Расчетные спектры аморфных As_xSe_{100-x} .

$x = 4(2), 5(3), 6(4), 8(5), 10(6), 20$ ат.%. (7). Для удобства приведены экспериментальные спектры КР Se (1) и $As_{40}Se_{60}$ (8).

где k — некоторый нормировочный множитель, подбираемый для каждого конкретного состава), и экспериментально определенными спектрами. Для последних характерны большие значения полуширины пика в области основной валентной моды.

На рис. 4 представлены разностные спектры, полученные вычитанием из экспериментальных спектров КР аморфных слоев As_xSe_{100-x} спектра $As_{40}Se_{60}$, вклад которого подгонялся по области $\omega < 230$ см⁻¹, где соответственно вклад Se пренебрежимо мал. Как видно, после вычитания остается некоторый пик, ширина и положение которого отличны от таковых для Se.

По данным рис. 3 были вычислены значения параметра A , представляющего собой отношение интегральной интенсивности КР в интервале, ограниченном характерными частотами колебаний $AsSe_{3/2}$ (205—230 см⁻¹), к интегральной интенсивности всего спектра валентных колебаний (205—290 см⁻¹)

$$A = \frac{\int_{205 \text{ см}^{-1}}^{230 \text{ см}^{-1}} I_{\text{КР}}}{\int_{205 \text{ см}^{-1}}^{290 \text{ см}^{-1}} I_{\text{КР}}}$$

Как следует из рис. 5 (кривая 1), концентрационная зависимость $A \sim f(x)$ носит выраженный немонотонный характер и испытывает резкий подъем в интервале 4—6 ат.%. As. Для частотного диапазона 240—270 см⁻¹ изменение интенсивности КР с составом носит более плавный, сглаженный характер. На том же рисунке представлены зависимости частоты пика ω_{max} (кривая 2) и его ширины на полувысоте $\Delta\omega_{\text{max}}$ (кривая 3) в зависимости от содержания мышьяка для соответствующих разностных спектров. Примечательно значительное сходство концентрационных зависимостей параметров A , ω_{max} и $\Delta\omega_{\text{max}}$.

2. Обсуждение результатов

Выполненные до настоящего времени исследования КР в стеклах системы мышьяк—селен сравнительно немногочисленны [7, 13—15]. В значительной мере это объясняется объективными трудностями идентификации спектров системы As—Se: атомная масса, энергия взаимодействия и характерные частоты колебаний для Se и As близки. Дополнительная сложность заключается еще и в том, что даже в случае элементарного аморфного селена нет необходимой уверенности в правильности структурной идентификации экспериментальных спектров. Наличие

Рис. 5. Концентрационная зависимость параметров A (1), ω_{\max} (2) и $\Delta\omega_{\max}$ (3).

1 — на основе экспериментальных данных; 2, 3 — по расчетным кривым разностных спектров.

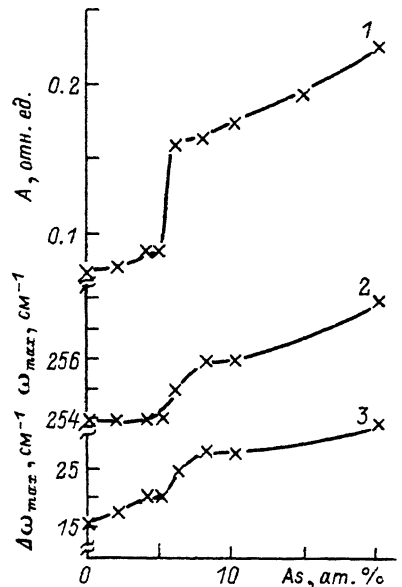
главного максимума ($230\text{--}260\text{ см}^{-1}$) в КР спектре α -Se мы связываем преимущественно с колебаниями связей Se—Se в цепочках. В настоящее время уже не вызывает сомнений, что в структуре α -Se наряду с цепочками (фрагментами цепочек) присутствует и незначительная концентрация ($<5\%$) колец типа Se_8 (фрагментов колец). Для надежной идентификации последних наиболее подходящей спектральной областью, по-видимому, следует считать низкочастотную, вблизи 112 см^{-1} , поскольку она присуща исключительно кольцам. Что касается главного максимума, то разделить вклад цепочек и колец в пик при 255 см^{-1} и плечо при 237 см^{-1} не столь просто, как это изначально предполагалось в [7]. На наш взгляд, вклад колец в интенсивность КР при 255 см^{-1} соизмерим с их вкладом в интенсивность колебательной моды $^1 \sim 112\text{ см}^{-1}$. Возмне возможно, как это предполагают и авторы [15], что полоса при 112 см^{-1} — скорее всего спектроскопическое проявление не замкнутых кольцевых образований типа Se_8 , а их элементов (фрагментов), в которых, однако, сохраняется цис-конфигурация в размещении атомов.

Обсудим теперь наблюдаемое в частотном диапазоне $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$ видоизменение спектра КР аморфных слоев $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ при вариации содержания мышьяка в интервале $0\text{--}20\text{ ат.}\%$. Естественны, на наш взгляд, попытки аппроксимации спектров $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ суперпозицией двух постоянных спектральных форм, одна из которых принадлежит Se, другая — $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$.² Расчеты, однако, показали, что полное описание экспериментальных спектров с помощью лишь суммирования вклада полос, обусловленных колебаниями тригональных $\text{AsSe}_{3/2}$ и цепочечных Se—Se структурных единиц, затруднительно. Из вероятных причин расхождения между теоретически рассчитанными и экспериментально определенными спектрами можно указать сильное различие коэффициентов рассеяния для Se и $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, наличие иных, не учтенных структурных единиц.

Нам представляется, что введение мышьяка способствует делению (разрыву) длинных цепочек селена на более короткие и увязыванию их через атомы мышьяка. В результате от колебаний «бесконечной» цепочки мы переходим к колебаниям «более короткой» цепочки с закрепленными концами. В такой модельной ситуации резонно ожидать повышения частоты колебаний атомов в цепочке, что и выражается в экспериментальных спектрах $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ как небольшое смещение главного максимума в область высоких частот. По-видимому, при введении атомы мышьяка не только разрывают цепи селена, но и увязывают их в произвольных местах. Как следствие, характерная частота колебаний атомов приобретает значительный разброс, что внешне проявляется в резком уширении основной частоты колебаний при введении небольших добавок мышьяка.

¹ Попутно заметим, что при введении 2 ат.% As интенсивность последней существенно понижается вплоть до полного ее исчезновения, указывая на отсутствие колец в составах с $x \geq 2\text{ ат.}\%$

² Подобные попытки предпринимались авторами [14]



Таким образом, возможность аппроксимации спектра суперпозицией спектральных форм селена и триселенида мышьяка ограничены. Напротив, экспериментальные спектры можно аппроксимировать в предположении сильного уширения колебания цепочек и смещения их по частоте. Подобное приближение представляется корректным, и, как мы полагаем, серьезным аргументом в его пользу являются сами разностные спектры: характер их изменения с составом и вычисленных на их основе параметров ω_{\max} и $\Delta\omega_{\max}$ (рис. 4, 5). Из указанных параметров ω_{\max} характеризует напряжения в структуре и изменения граничных условий цепочек Se, $\Delta\omega_{\max}$ связан с разбросом параметров ближнего порядка —

длин и углов связей $\begin{matrix} & \text{Se} & \\ & / \quad \backslash & \\ \text{Se} & & \text{Se} \end{matrix}$, вариацией граничных условий, длин цепочек.

Очевидно, характеристики структуры ближнего порядка, как геометрические (межатомные расстояния, координационные числа), так и энергетические (полная потенциальная энергия системы и ее составляющие), изменяются с составом немонотонно, причем при тех значениях x , при которых происходит резкий рост параметров A , ω_{\max} и $\Delta\omega_{\max}$.

Наконец, сделаем некоторые замечания по поводу структурных корреляций с радиусом R_c , превышающим протяженность ближнего порядка, иначе — относительно среднего порядка. Считается, а для этого имеются весьма весомые аргументы, приведенные, например, в [16], что информацию о нем несет низкочастотный пик. Наиболее важными структурно-чувствительными параметрами последнего являются его положение $\omega_{\text{нч}}$, амплитуда $I_{\text{нч}}$ и спектральная форма. Согласно предложенной в [16] модели, положение бозонного пика в спектре КР определяется значением R_c : $\omega_{\text{нч}} \sim \nu/R_c$ (ν — скорость звука), интенсивность пика по отношению к интенсивности валентной моды — степенью упорядоченности (амплитудой флуктуаций констант) [17], а его спектральная форма — особенностями структуры на масштабах $\sim R_c$ [18]. Поскольку из анализа экспериментальных спектров КР аморфных $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ в низкочастотной области явствует, что изменения всех упомянутых параметров с ростом содержания мышьяка незначительны и монотонны, значит, и в среднем порядке резких изменений не происходит.

Эволюция локальной структуры аморфных слоев $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ с ростом содержания As нам представляется следующей. При введении в селен атомов мышьяка они становятся точками разветвления, через которые осуществляется смычка цепочек (фрагментов колец). В интервале незначительной (<6 ат.%) концентрации мышьяка количество подобных разветвляющих узлов мало, и они статистически вкраплены в основной структурный мотив, образованный цепочечными элементами. Такие узлы можно рассматривать как структурно-изолированные. В силу статистических причин нельзя исключить, однако, что отдельные атомы мышьяка не смогут насытить свои валентные потребности и реализуют лишь две из трех возможных связей. В таком случае это будут нарушенно-координированные атомы P_2^- , которым соответствует глубокий уровень в щели подвижности. Ввиду отрицательного заряженного состояния P_2^- будет весьма эффективно локализовать положительные носители, внешним проявлением чего будут резкое снижение времени жизни последних и отсутствие сигнала дрейфа. Дальнейшее введение мышьяка способствует образованию собственно $\text{AsSc}_{3/2}$ единиц, их группировке и формированию пространственно-увязанной структурной сетки с валентно-насыщенными связями, характерной для $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$.

Таким образом, немонотонность изменения валентной моды в спектрах КР аморфных слоев $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ с составом позволяет сделать вывод о немонотонном изменении структуры ближнего порядка. На данном этапе мы не можем с надежной достоверностью указать конкретную схему таких изменений. Очевидно,

однако, что таковая изменяется немонотонно, причем при тех же значениях x , при которых наблюдается присущая аморфным и стеклообразным As_xSe_{100-x} немонотонность хода зависимостей фундаментальных свойств от состава. На масштабах же более далеких корреляций в расположении атомов — среднего порядка, — по-видимому, существенной трансформации с выраженной аномалией не происходит.

Список литературы

- [1] Борисова З. У. Химия стеклообразных полупроводников. Л., 1972. 247 с.
- [2] Mayers M. B., Felty E. F. // Mater. Res. Bull. 1967. V. 2. N 7. P. 535—546.
- [3] Hanmei Y., Weizhong W., Szukwei M. // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 80. N 1—3. P. 503—508.
- [4] Hulls K., McMillan P. W. // J. Non-Cryst. Solids. 1974. V. 15. N 1. P. 357—385.
- [5] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974. 472 с.
- [6] Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 4. С. 1136—1139.
- [7] Schottliller Y., Tabak M., Lucovsky G., Ward A. // J. Non-Cryst. Solids. 1970. V. 4. N 1. P. 80—96.
- [8] Монтримас Э. А., Пажера А. А., Таурайтенс С. А., Таурайтис А. С. Физические основы электрофотографии. Вильнюс, 1969. С. 246—251.
- [9] Микла В. И., Семак Д. Г., Мателешко А. В., Левкулич А. Р. // ФТП. 1987. Т. 21. № 3. С. 427—432.
- [10] Круглов В. И., Страхов Л. П. // ФТП. 1970. Т. 4. № 8. С. 1541—1545.
- [11] Mikla V. I., Semak D. G., Mateleshko A. V., Baganich A. A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V. 117. N. 1. P. 241—250.
- [12] Баганич А. А., Микла В. И., Семак Д. Г., Соколов А. П., Шебанин А. П. // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. № 2. С. 286—272.
- [13] Mori T., Onari S., Arai T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. N 6. P. 1027—1031.
- [14] Onari S., Matsuishi K., Arai T. // J. Non-Cryst. Solids. 1985. V. 74. N 1. P. 57—67.
- [15] Lucovsky G. // Proc. Int. Conf. on the Physics of selenium and Tellurium. Königstein (FRG), 1979. P. 178—192.
- [16] Malinovsky V. J., Sokolov A. V. // Sol. St. Comm. 1986. V. 57. N 9. P. 757—761.
- [17] Соколов А. П., Шебанин А. П. // ФТП. 1990. Т. 24. № 6. С. 1138—1140.
- [18] Baganich A. A., Mikla V. I., Semak D. G., Sokolov A. P., Shebanin A. P. // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 166. N. 1. P. 297—302.

Ужгородский
государственный университет

Поступило в Редакцию
25 сентября 1991 г.