

# Комбинационное рассеяние света в халькогенидных стеклообразных полупроводниках As–Se–S и As–Se–Te

© Р.И. Алекберов<sup>¶</sup>, С.И. Мехтиева, Г.А. Исаева, А.И. Исаев

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева  
Национальной академии наук Азербайджана,  
Az-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 12 августа 2013 г. Принята к печати 10 октября 2013 г.)

Синтезированы халькогенидные стеклообразные полупроводники составов As–Se–S и As–Se–Te, и термическим напылением получены тонкие пленки. Методами рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния света установлена их аморфность, а также исследованы структурные особенности. Показано, что матрицы обоих материалов обладают сеточно-цепочечной структурой с ковалентной связью между атомами As, Se, S и Te. В матрице As–Se–S существуют структурные единицы типа пирамид  $AsSe_3$ ,  $AsS_3$ , бипирамиды  $AsSe_{3/2}$  и молекулы  $\alpha(\beta)-As_4S_4$ , а в As–Se–Te — единицы  $AsSe_3$ ,  $AsSe_{3/2}$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_2Te_3$ . Определены колебательные моды связей Se–Se, Te–Te, As–As, As–S, Se–As–Se, As–Se–As, Se–As–S, Se–As–Te, Se–Te, составляющих как отдельные молекулы, так и аморфные матрицы.

## 1. Введение

Халькогенидным стеклообразным полупроводникам (ХСП) присущи уникальные физические свойства и структурные характеристики, позволяющие их широкое применение в электрических переключателях, запоминающих и индикаторных устройствах (display) с высокой разрешающей способностью, в инфракрасной технике, а также в различных акустооптических устройствах [1–3]. Прозрачность в инфракрасном (ИК) диапазоне, высокая фоточувствительность и оптическая нелинейность, а также потенциальные возможности легирования редкоземельными элементами делают ХСП перспективными для изготовления таких оптических приборов, как оптические волокна [4], плоские волноводы [5,6], оптические переключатели и волоконные усилители [7]. Материалы ХСП, содержащие галогены [8] и редкоземельные элементы [9,10], обладают электронными и оптическими свойствами, существенно отличающимися от таковых для исходных материалов, что позволяет улучшить характеристики приборов, разработанных на их основе. Многокомпонентные ХСП отличаются важными физическими свойствами и структурными характеристиками, а также широкой областью применения от элементарных и бинарных (Se, Te, As–Se, As–S и т.д.) [1,2,11,12].

Для материалов ХСП As–Se–S и As–Se–Te, являющихся объектами исследования в настоящей работе, характерны низкая энергия фононов, высокое пропускание в среднем ИК диапазоне, химическая стойкость, длинноволновой край поглощения, малая склонность к кристаллизации [12]. Однако использование материалов ХСП требует установления способов воздействия на электронные свойства, причем одним из эффективных способов является модификация структуры. Последнее удается осуществлять изменением режима технологического процесса, химического состава и легированием.

Исследование влияния химического состава на локальную структуру материалов ХСП являлось основной целью представленной работы.

Одним из эффективных методов исследования структуры некристаллических веществ являются рамановская спектроскопия. Анализ колебательных спектров указанных веществ позволит получить полезную информацию о типе химической связи, а также о порядке расположения атомов. Это прежде всего связано с тем, что в отличие от кристаллических веществ, где из-за выполнения правил отбора малое число колебательных движений создают дискретные линии, в аморфных телах вследствие нарушения правил отбора, связанного с неупорядоченностью материала, все типы колебаний становятся оптически активными [13].

Настоящая работа посвящена исследованию спектров комбинационного рассеяния света в трехкомпонентных ХСП As–Se–S и As–Se–Te.

## 2. Методика эксперимента и изготовление образцов

Синтез кристаллизационно устойчивых материалов ХСП As–Se–S и As–Se–Te был осуществлен в следующей последовательности: особо чистые элементарные вещества в одинаковых атомных концентрациях помещались в кварцевые ампулы, после откачивания воздуха до давления  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 3 ч нагревались до температуры 900–950°C и выдерживались  $\sim 12$  ч при этой температуре. С целью обеспечения однородности образцов синтез был проведен во вращающейся печи, а охлаждение — в режиме выключенной печи [10]. Тонкие пленки толщиной 10 мкм получены термическим испарением со скоростью 0.4–0.5 мкм/с в вакууме с последующим осаждением на стеклянную подложку при давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. Аморфность синтезированных веществ и осажденных пленок доказана рентгendifрактометрическими исследованиями на порошковом ди-

<sup>¶</sup> E-mail: Rahim-14@mail.ru

фрактометре D8 ADVANCE фирмы Брукер в режиме 40 кВ, 40 мА,  $10 < \theta < 80^\circ$ .

Спектры комбинационного рассеяния света исследовались на трехмерном конфокальном рамановском микроскопе Nanofinder 30 (Tokyo Instr.), длина волны возбуждения составляла 532 нм. Радиус сечения падающего на пленку лазерного луча был  $\sim 4$  мкм. Приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера ( $-70^\circ\text{C}$ ), работающая в режиме счета фотонов, время экспозиции составляло 1 мин.

### 3. Результаты и их обсуждение

Рамановские спектры исследованных образцов ХСП As–Se–S и As–Se–Te представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

Для сравнения на этих же рисунках приведены результаты исследования других авторов, выполненные на аморфном селене и бинарных аморфных системах. Известно, что рамановский спектр аморфного селена характеризуется наличием широкой полосы при  $238\text{ см}^{-1}$ , являющейся признаком колебательных мод цепи  $-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-$ , расположенных хаотично, и слабовыраженного пика при  $250\text{ см}^{-1}$ , обусловленного существованием колец  $\text{Se}_8$  [2,14]. Рамановские спектры стекла  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  содержат максимумы при 113, 147, 227, 237,  $252\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о появлении новых структурных элементов, состоящих из атомов As и Se [15]. Полоса при  $227\text{ см}^{-1}$  соответствует пирамидальным структурным элементам типа  $\text{AsSe}_3$ , а пик при  $237\text{ см}^{-1}$  — типа  $\text{As}_4\text{Se}_3$  [2]. Слабые пики, наблюдаемые в интервале частот  $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ , свидетельствуют о

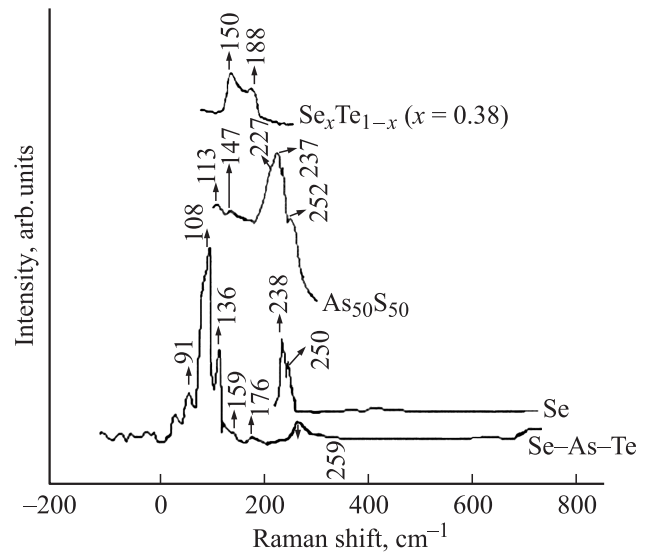


Рис. 2. Рамановские спектры исследованных образцов As–Se–Te, аморфного селена [2,14], бинарных составов  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  [15] и  $\text{Se}_{0.38}\text{Te}_{0.62}$  [18].

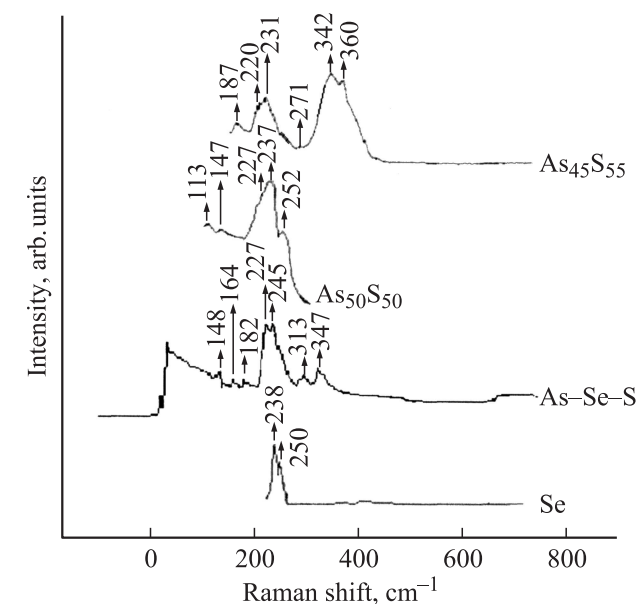


Рис. 1. Рамановские спектры исследованных образцов As–Se–S, аморфного селена [2,14], бинарных составов  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  [15],  $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$  [16].

наличии в материалах структурных элементов, в которых участвуют химические связи As–As [2], а пик, наблюдаемый при  $252\text{ см}^{-1}$ , связан с существованием колец  $\text{Se}_8$  [15]. Ослабление полосы при 238,  $252\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, связано с тем, что при введении мышьяка в аморфные халькогены (S, Se) образуются связи между цепями, состоящими из атомов халькогена. В результате этого уменьшается количество цепных и кольцевых макромолекул, устанавливается сеточно-цепочечная структура и появляются новые структурные элементы, содержащие атомы мышьяка и халькогена. Рамановские спектры состава  $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$  содержат особенности при 187, 220, 231, 271, 342 и  $360\text{ см}^{-1}$ , где  $187\text{ см}^{-1}$  соответствует моде растяжения гомополярной связи As–As, а  $220\text{ см}^{-1}$  — деформационной моде связи As–S–As и S–As–S в молекулах  $\alpha(\beta)\text{-As}_4\text{S}_4$  [16]. В работе [16] при изменении энергии возбуждающего излучения наблюдалось увеличение интенсивности пика при частоте  $231\text{ см}^{-1}$  относительно пика при  $220\text{ см}^{-1}$ , что объясняется резонансом, происходящим на связи As–As, присутствующем не в молекуле  $\alpha(\beta)\text{-As}_4\text{S}_4$ , а в сетке стекла. Пики, наблюдаемые при 342 и  $360\text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния состава  $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$  в [16], приписаны моде растяжения связи As–S, что и подтверждено численными расчетами.

Спектры комбинационного рассеяния ХСП As–Se–S, представленные на рис. 1, содержат особенности при частотах 120, 148, 164, 182, 227, 245, 313, 347,  $685\text{ см}^{-1}$ , т.е. в спектре указанного стекла наблюдаются пики, присутствующие в бинарных ХСП  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  и  $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$ , а также появляются новые пики, свидетельствующие об образовании новых структурных элементов. Как видно из рис. 1, в интервале частот  $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$  наблюдаемые максимумы с малым отклонением соответствуют

особым точкам спектров составов  $As_{50}Se_{50}$  и  $As_{45}S_{55}$ , для которых существующие пики приписаны структурным единицам, содержащим связи As–As [17], а пики при  $164, 182\text{ см}^{-1}$  — деформационной моде молекул  $As_4S_4$  и связи Se–As–Se в соединении  $As_2Se_3$  [5]. Изменение положения и интенсивности пиков в рамановском спектре в зависимости от состава также наблюдалось в работе [18] и объяснено изменением доли структурных элементов, входящих в данный материал. Полоса при  $227\text{ см}^{-1}$  соответствует пирамидальным структурным элементам типа  $AsSe_3$  [2], а пик при  $245\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии моды связи в структурных единицах типа бипирамиды  $AsSe_{3/2}$ . Относительно широкая полоса при  $347\text{ см}^{-1}$  принадлежит симметричным валентным модам As–S в тригональных пирамидах  $AsS_3$  [2]. Пики, наблюдаемые при  $313\text{ см}^{-1}$ , отсутствующие в спектрах  $As_{50}Se_{50}$ ,  $As_{45}S_{55}$ , по-видимому, соответствуют асимметричным валентным модам связи Se–As–S, входящей в аморфную матрицу. Таким образом, в As–Se–S имеют структурные единицы типа пирамид  $AsSe_3$ ,  $AsS_3$ , бипирамиды  $AsSe_{3/2}$ , молекулы  $\alpha(\beta)\text{-As}_4S_4$ , а сама матрица обладает сеточно-цепочечной структурой с ковалентной связью между атомами As, Se и S.

Для проведения сравнительного анализа, а также установления видов существующих структурных единиц и химических связей в ХСП As–Se–Te на рис. 2 наряду с рамановским спектром этого вещества приведены спектры аморфного селена и бинарных составов  $As_{50}Se_{50}$ ,  $Se_{0.38}Te_{0.62}$ . Полосы, наблюдаемые в спектре ХСП состава  $Se_{0.38}Te_{0.62}$ , при  $150$  и  $188\text{ см}^{-1}$ , соответствуют колебательным модам связей Te–Te и Se–Te [18]. Как видно из рисунка, рамановские спектры ХСП As–Se–Te содержат полосы при частотах  $91, 108, 136, 159, 176, 221, 267\text{ см}^{-1}$ . Пик при  $159\text{ см}^{-1}$  также наблюден авторами работ [18,19] и принадлежит колебательным модам связи Te–Te. Слабый пик при  $176\text{ см}^{-1}$  соответствует колебательным модам структурных единиц  $As_2Te_3$  [20], а полоса, наблюдаемая при  $221\text{ см}^{-1}$ , — модам асимметричного колебания в пирамидальных структурных элементах  $AsSe_{3/2}$  [11]. Полоса при  $267\text{ см}^{-1}$  проявляется обычно в спектре аморфного  $As_2Se_3$  и в большинстве других ХСП, в матрице которых существуют структурные единицы такого типа, приписывается колебаниям связи Se–Se [21–24].

Полоса, наблюдаемая при  $91\text{ см}^{-1}$ , соответствует колебаниям связи As–As [2,25,26], а хорошо выраженные новые максимумы, наблюдаемые нами при  $108, 136\text{ см}^{-1}$ , можно приписать асимметричным валентным модам цепочки Se–As–Te, входящей в аморфную матрицу. Согласно рассуждениям, проведенным выше, можем прийти к такому выводу: в ХСП As–Se–Te имеют структурные единицы типа  $AsSe_3$ ,  $AsSe_{3/2}$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_2Te_3$ , а сама матрица обладает сеточно-цепочечной структурой с ковалентной связью между атомами As, Se и Te.

Анализ спектральных характеристик рамановского рассеяния света в материалах ХСП As–Se–S,

As–Se–Te и литературных данных показал, что интенсивность и положение пика, соответствующего колебаниям одинаковых структурных элементов, изменяются в зависимости от химического состава. Такое изменение в рамановском спектре можно объяснить изменением количества структурных элементов в ХСП разных составов, а также различием физических свойств аморфной матрицы, в которой находится данный элемент.

#### 4. Заключение

Применением разработанной технологии по получению кристаллизационно устойчивых материалов ХСП осуществлен синтез составов As–Se–S и As–Se–Te. Пленки толщиной  $10\text{ мкм}$  получены термическим испарением в вакууме на стеклянной подложке. Аморфность синтезированных веществ и осажденных пленок доказана рентгенодифрактометрическими исследованиями. Из анализа рамановских спектров материалов As–Se–S, As–Se–Te, а также из сравнения полученных результатов с литературными данными, касающимися аморфного селена, теллура и бинарных систем  $As_{50}Se_{50}$ ,  $As_{45}S_{55}$ ,  $Se_{0.38}Te_{0.62}$ , установлены структурные характеристики материалов. Показано, что матрицы обоих материалов обладают сеточно-цепочечной структурой с ковалентными связями между атомами As, Se, S и Te. В матрице As–Se–S существуют структурные единицы типа пирамид  $AsSe_3$ ,  $AsS_3$ , бипирамиды  $AsSe_{3/2}$  и молекулы  $\alpha(\beta)\text{-As}_4S_4$ , а в As–Se–Te — единицы  $AsSe_3$ ,  $AsSe_{3/2}$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_2Te_3$ . Определены колебательные моды связей Se–Se, Te–Te, As–As, As–S, Se–As–Se, As–Se–As, Se–As–S, Se–As–Te, Se–Te, существующих как в отдельных молекулах, так и в аморфных матрицах.

Установлено, что интенсивность и положение пика, соответствующего колебаниям одинаковых структурных элементов, изменяются в зависимости от химического состава вещества, что объясняется изменением количества структурных элементов в разных составах ХСП, а также различием в физических свойствах аморфной матрицы (например, диэлектрической проницаемости), в которой находится данный элемент.

Авторы выражают благодарность В.З. Зейналову, Г.Г. Гусейнову и Н.А. Абдуллаеву за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Украинского научно-технологического центра (грант № 5596).

#### Список литературы

- [1] A. Madan, M.P. Show. *The Physics and Application of Amorphous Semiconductors* (Academic Press, Inc., Boston–San Diego, 1988).
- [2] V. Kovanda, Mir Vicek, H. Jain. *J. Non-Cryst. Sol.*, **326–327**, 88 (2003).

- [3] J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, L.B. Shaw, C.M. Florea, P. Pureza, V.G. Nguyen, F. Kung. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **8**, 2148 (2006).
- [4] I. Aggarwal, J. Sanghera. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **4**, 665 (2002).
- [5] J. Viens, C. Meneghini, A. Villeneuve et al. *J. Lightwave Technol.*, **17**, 1184 (1999).
- [6] Y. Ruan, W. Li, R. Jarvis, N. Madsen, A. Rode, B. Luther-Davies. *Opt. Express*, **12**, 5140 (2004).
- [7] H.Y. Hwang, G. Lenz, M.E. Lines, R.E. Slusher. US Patent, No 6.208.792 (2001).
- [8] L.P. Kazakova, E.A. Lebedev, N.B. Zakharova, I.I. Yatlinko, A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva. *J. Non-Cryst. Sol.*, **167**, 65 (1994).
- [9] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, N.Z. Jalilov, R.I. Alekperov. *Sol. St. Commun.* **149** (1–2), 45 (2009).
- [10] А.И. Исаев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, С.И. Мехтиева, И.И. Ятлинко. А.С. № 1512015 (М, 1989).
- [11] S.R. Lukic, D.M. Petrovic, S.J. Skuban, Lj. Radonjic, Z. Cvejjic. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **5**, 1223 (2003).
- [12] М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев, А.И. Сучков и др. *Неорг. матер.*, **43**, 506 (2007).
- [13] G. Lucovsky, F.L. Galeener, R.C. Keezer, R.H. Geils, H.A. Six. *Phys. Rev. B*, **10**, 5134 (1974).
- [14] V.I. Mikla. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 9209 (1997).
- [15] M.S. Iovu, E.I. Kamitsos, C.P.E. Varsamis, P. Boolchand, M. Popescu. *Chalcogenide Lett.*, **2**, 21 (2005).
- [16] R. Holomb, V. Mitsa, P. Johansson et al. *Chalcogenide Lett.*, **2**, 63 (2005).
- [17] M. Frumar, Z. Polak, M. Vlcek, Z. Cernosek. *J. Non-Cryst. Sol.*, **213–214**, 215 (1997).
- [18] A. Mendoza-Galvan, E. Garcia-Garcia, Y.V. Vorobiev, J. Gonzalez-Hernandez. *Microelectron. Engin.*, **51–52**, 677 (2000).
- [19] M.H. Brodsky, R.J. Gambino, J.E. Smith, jr., Y. Yacoby. *Phys. Status Solidi B*, **52** (2), 609 (1972).
- [20] T. Usuki, K. Saitoh, M. Endo, O. Uemura. *J. Non-Cryst. Sol.*, **205–207**, 184 (1996).
- [21] W. Li, S. Seal, C. Rivero, C. Lopez, K. Richardson, A. Pope, A. Schulte, S. Myneni, H. Jain, K. Antoine, A.C. Miller. *J. Appl. Phys.*, **98**, 053 503 (2005).
- [22] G. Lucovsky, R.M. Martin. *J. Non-Cryst. Sol.*, **8–10**, 185 (1972).
- [23] О.В. Химинец, В.С. Герасименко и др. *ЖПХ*, **51** (7), 1522 (1978).
- [24] Э.В. Школьников, В.С. Герасименко, З.У. Борисова. *Физика и химия стекла*, **3** (4), 338 (1977).
- [25] V.S. Vassilev, Z.G. Ivanova, L. Aljihmani, E. Cernoskova, Z. Cernosek. *Mater. Lett.*, **59**, 85 (2005).
- [26] Conji Zha, Rongping Wang et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **18**, 389 (2007).

Редактор Л.В. Шаронова

## Raman scattering in As–Se–S and As–Se–Te chalcogenide glass-like semiconductors

R.I. Alekberov, S.I. Mekhtiyeva, G.A. Isayeva, A.I. Isayev

G.M. Abdullayev Institute of Physics,  
Azerbaijan National Academy of Sciences,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** Chalcogenide glass-like semiconductors of As–Se–S and As–Se–Te compositions have been synthesized and thin films have been obtained by thermal evaporation. Their amorphism as well as the structural peculiarities have been established by X-ray phase analysis and Raman scattering investigation. It is shown that matrices of both materials have a grid and chain structure with covalent bond between As, Se, S and Te atoms. In As–Se–S matrix the structural units of AsSe<sub>3</sub>, AsS<sub>3</sub> type pyramids, AsSe<sub>3/2</sub> bi-pyramids and  $\alpha(\beta)$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> molecules subsist but in As–Se–Te matrix the units of AsSe<sub>3</sub>, AsSe<sub>3/2</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, AsTe<sub>3</sub> subsist. Vibration modes of bonds Se–Se, Te–Te, As–As, As–S, Se–As–Se, As–Se–As, Se–As–S, Se–As–Te, Se–Te accounting for separate molecules as well amorphous matrices have been determined.