

Структура и оптические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников системы As–Ge–Se

© А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, Х.И. Мамедова, Р.И. Алекберов

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143, Баку, Азербайджан
E-mail: physics.humay@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 февраля 2019 г.
В окончательной редакции 10 марта 2019 г.
Принята к публикации 11 апреля 2019 г.

Методом исследования спектров комбинационного рассеяния и пропускания, а также измерением плотности определены виды структурных элементов и химических связей, образующих аморфную матрицу халькогенидных стеклообразных полупроводников системы As–Ge–Se, и изменения, происходящие в них в зависимости от химического состава. Показано, что с ростом содержания мышьяка и германия в исследованной системе происходит переход из упругого состояния в изостатическое и далее в напряженно — жесткое. 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: когезионная энергия, плотность упаковки, энергия связи.

DOI: 10.21883/FTP.2019.11.48450.9085

1. Введение

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 [1,2]. Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), особенно многокомпонентные, позволяют решить представленную задачу. Изменяя химический состав, либо введением примесей, модифицирующей структуру, можно повлиять на макроскопические свойства [3,4] материала.

ХСП материалы, как и другие некристаллические полупроводники, отличаются отсутствием дальнего порядка в расположении атомов и существованием упорядочения в областях, охватывающих близко расположенные атомы, определяющие их макроскопические свойства. Одним из основных параметров, характеризующих ближний порядок в расположении атомов является среднее координационное число, изменение которого отражается на структуре и, согласно теории Филлипса и Торпа [5,6] и результатам работ [7,8], приводит к пороговым изменениям как структуры, так и физических свойств. Более подходящими объектами для исследования влияния изменения координационного числа (Z) на физические свойства являются многокомпонентные стеклообразные полупроводники, составленные из элементов, отличающихся координационным числом. Согласно правилу $8-N$ [атом с N -валентными электронами ($N \geq 4$) образует $8-N$ связей, т.е. имеет $8-N$ ближайших соседей], координационное число атомов Ge, As и Se составляют 4, 3 и 2, т.е. ХСП системы As–Ge–Se полностью удовлетворяют указанным требованиям. Такая разница в значениях координационного числа позволит, изменив химический состав, изменять структуру стеклянной матрицы, т.е. получить стекло как с одномерной, так и с двух- и трехмерной структурами. Такое изменение в аморфной матрице должно сопровождаться изменением физических свойств, что позволит получить информацию о корреляции между структурой и физическими свойствами и выяснить возможности их применения. Еще одним преимуществом указанной ХСП системы является широкая область их стеклообразования [9]. Другой важный параметр (R), характеризующий ближний порядок структуры, определяется отношением числа ковалентной связи атомов халькогена к числу возможной ковалентной связи нехалькогенных атомов [10]. Значению R больше единицы соответствуют химические составы, богатые халькогеном, меньше единицы — составы с нехваткой халькогена. $R = 1$ соответствуют составы, состоящие только из гетерополярных связей, которые свидетельствуют о существовании химического порога. Исходя из этих соображений можно говорить о важности исследований о зависимости структурных и физических параметров как от Z , так и от R , позволяющих получить информацию о корреляции между структурой и физическими свойствами.

Целью настоящей работы — 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, отличающаяся химическим составом.

Целью настоящей работы — 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, отличающаяся химическим составом.

2. Методика эксперимента и изготовление образцов

Синтез ХСП системы As–Ge–Se осуществлен в следующей последовательности: особо чистые элементарные вещества в требуемых атомных процентах помещались в кварцевые ампулы и, после откачивания воздуха до давления 10^{-4} мм рт. ст., в течение 3 ч нагревались до температуры $\sim 900^\circ\text{C}$ и выдерживались около 12 ч при этой температуре. С целью обеспечения однородности образцов синтез проводился во вращающейся печи, а охлаждение — в режиме выключенной печи. Пленки с разной толщиной, используемые в исследованиях, получены термическим испарением со скоростью 0.2–0.4 мкм/с на стеклянные подложки в вакууме при давлении 10^{-4} мм рт. ст.

Плотность (ρ) исследованных ХСП систем As–Ge–Se измерялась по принципу Архимеда с использованием жидкости (воды) и вычислена, используя формулы

$$\rho = \left[\frac{w_0}{(w_0 - w_L)} \right] \rho_L,$$

где w_0 и w_L — вес материала в воздухе и в жидкости (в воде). ρ_L — плотность жидкости (воды) при комнатной температуре составляет 1 г/см³. Точность измерения не меньше ± 0.02 г/см³.

2.1. Спектр комбинационного рассеяния света

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 ~ 4 мкм. Приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера (-70°C), работающая в режиме счета фотонов, время экспозиции составляло 1 мин.

2.2. Спектр оптического пропускания

Спектры пропускания тонкой пленки в спектральном диапазоне 190–1100 нм были получены с использованием ультрафиолетового видимого инфракрасного спектрофотометра (SPEKOL-1500). Спектрофотометр устанавливали с шириной щели 2 нм. Все измеренные данные были получены при комнатной температуре

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Спектр комбинационного рассеяния света

На рис. 1 представлен спектр комбинационного рассеяния света системы As–Ge–Se. На спектре состава $\text{As}_8\text{Ge}_6\text{Se}_{86}$ наблюдается широкая полоса, охватывающая интервал частоты 198–285 см⁻¹ с характерными частотами при 218, 220, 230, 236, 252 см⁻¹ и плечом при

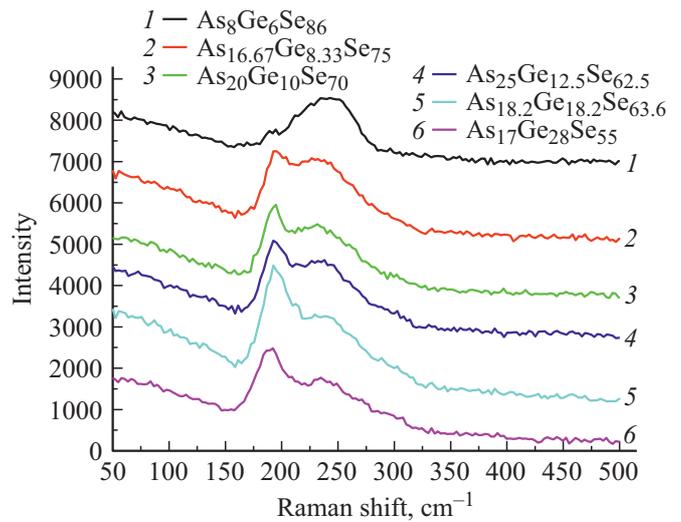


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света ХСП системы As–Ge–Se.

интервале 265–285 см⁻¹, и полоса при 178–198 см⁻¹. Максимумы при 230, 236, 252 см⁻¹ также наблюдаются авторами [11–14]. Указанные максимумы соответствуют симметричному растяжению пирамидальных структурных единиц $\text{AsSe}_{3/2}$ (230 см⁻¹) [11], колебанию кольцевых Se_8 (252 см⁻¹) и цепных молекул — $\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}$ — (236 см⁻¹).

С ростом содержания As и Ge первая полоса ослабляется, а вторая — усиливается, что свидетельствует об изменениях, происходящих как в видах связи, так и в структурных элементах. Максимум (~ 195 см⁻¹), наблюдаемый на всех кривых (особенно ярко проявляется в спектре составов 2–6), согласуется с результатами работ [11,15] и приписывается колебанию связи Ge–Se в тетраэдрах GeSe_4 .

Изменения, происходящие в спектре комбинационного рассеяния, а также в других оптических свойствах можно объяснить использованием основных принципов метода химической связи (Chemical bond approaches model — CBA) [16–18]. Согласно CBA, вероятность образования гетерополярных связей превосходит гомополярные связи, причем в начале 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. Эта модель также предсказывает, что в многокомпонентных халькогенидных стеклообразных системах (где Z изменяется в широком интервале, например As–Ge–Se) существует критический состав, при котором существуют только гетерополярные связи.

Структура четвертого состава, представленного в табл. 1, будет состоять из полностью шитых тетраэдрических ($\text{Ge}[\text{Se}_{1/2}]_4$) и пирамидальных структурных единиц ($\text{AsSe}_{3/2}$), которые состоят из энергетически

Таблица 1. Численные значения координационного числа (Z), параметра R и количества ограничений (N_{co}) для исследованных ХСП систем

Химический состав	Z	R	N_{co}
$Ge_6As_8Se_{86}$	2.2	3.58	2.5
$Ge_{8.33}As_{16.67}Se_{75}$	2.33	1.8	2.83
$Ge_{20}As_{10}Se_{70}$	2.4	1.4	3
$Ge_{12.5}As_{25}Se_{62.5}$	2.5	1	3.25
$Ge_{18.2}As_{18.2}Se_{63.6}$	2.55	0.998	3.375
$Ge_{28}As_{17}Se_{55}$	2.73	0.675	3.825

Таблица 2. Численные значения энергий связи между атомами, входящими в исследованные составы, и их степень ковалентности

№ связи	Виды связи	E , ккал/моль	C , %
1	As–As	35.44	
2	As–Ge	40.42	99.28
3	As–Se	39.46	96.64
4	Ge–Ge	45.6	
5	Ge–Se	45.8	92.97
6	Se–Se	41.75	

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 трех составах наряду с указанными элементами, также участвуют гомеополярные 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 $198–285\text{ см}^{-1}$ с хорошо выраженными максимумами, соответствующими колебаниям кольцевых (Se_8) (252 см^{-1}) и цепных молекул — $Se–Se–Se–\dots$ (236 см^{-1}). С уменьшением концентрации атомов халькогена спектр претерпевает существенное изменение. Полоса, соответствующая структурным элементам, в которых преимущественно участвуют ковалентно связанные атомы селена ($198–285\text{ см}^{-1}$), постепенно исчезает, но появляется новая полоса, охватывающая интервал $170–218\text{ см}^{-1}$, где широкий максимум при $\sim 195\text{ см}^{-1}$ связан с симметричным колебанием растяжения тетраэдрических $Ge[Se_{1/2}]_4$ структурных элементов [19–20]. Узкий пик при $\sim 218\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям концевых атомов Se в тетраэдрических и пирамидальных структурных единицах [21,22]. Слабый максимум при $\sim 230\text{ см}^{-1}$ соответствует пирамидальным структурным единицам $AsSe_{3/2}$. Из-за высокой вероятности образования связи Ge–Se (их энергия связи высокая (табл. 2)) пик, касающийся $Ge[Se_{1/2}]_4$ ($\sim 195\text{ см}^{-1}$), 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. Согласно [15,23,24], частота колебаний указанных связей находится в интервале $170–185\text{ см}^{-1}$.

3.2. Спектр оптического поглощения

Спектр оптического поглощения ХСП материалов состоит из трех участков, отличающихся зависимостью коэффициента поглощения от энергии падающего фотона. В области слабого поглощения ($\alpha < 1\text{ см}^{-1}$) наблюдается слабая зависимость α от энергии фотона. В промежуточной области ($\alpha = 1–10^3\text{ см}^{-1}$) зависимость $\alpha = f(h\nu)$ ($h\nu$ — энергия падающего фотона) подчиняется экспоненциальному закону (правила Урбаха), т.е. $\alpha \sim \alpha_0 \exp\{-[E_0(T) - h\nu]\Delta\}$, при $h\nu < E_0$, где E_0 приблизительно совпадает со значением оптической ширины запрещенной зоны (E_g), значения $\Delta \sim 0.05\text{ эВ}$. В области высоких значений энергий падающего фотона коэффициент оптического поглощения ($\alpha \geq 10^4\text{ см}^{-1}$) подчиняется закону Тауца [25–28] для разрешенных непрямых оптических переходов

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2,$$

где A — коэффициент, слабо зависящий от температуры.

С целью определения оптической ширины запрещенной зоны исследованы спектры пропускания ХСП системы As–Ge–Se в области высоких значений коэффициента поглощения, значения вычислены по формуле $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T}$, полученные результаты в виде зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ представлены на рис. 2, где R и T — коэффициенты отражения и пропускания исследованных слоев, а d их толщина. Линейный ход указанной зависимости в достаточно широком интервале

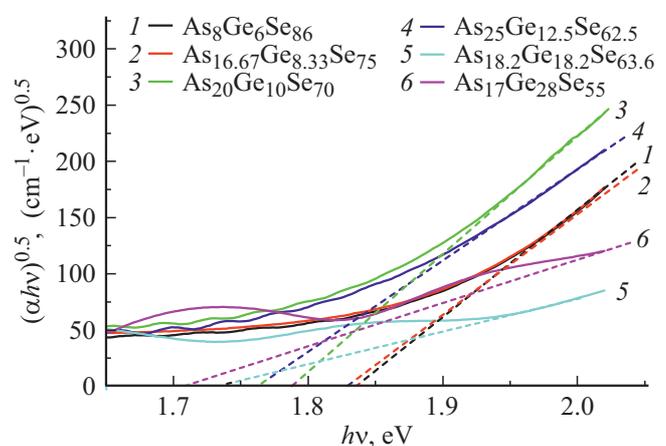


Рис. 2. Спектры оптического поглощения света ХСП системы As–Ge–Se.

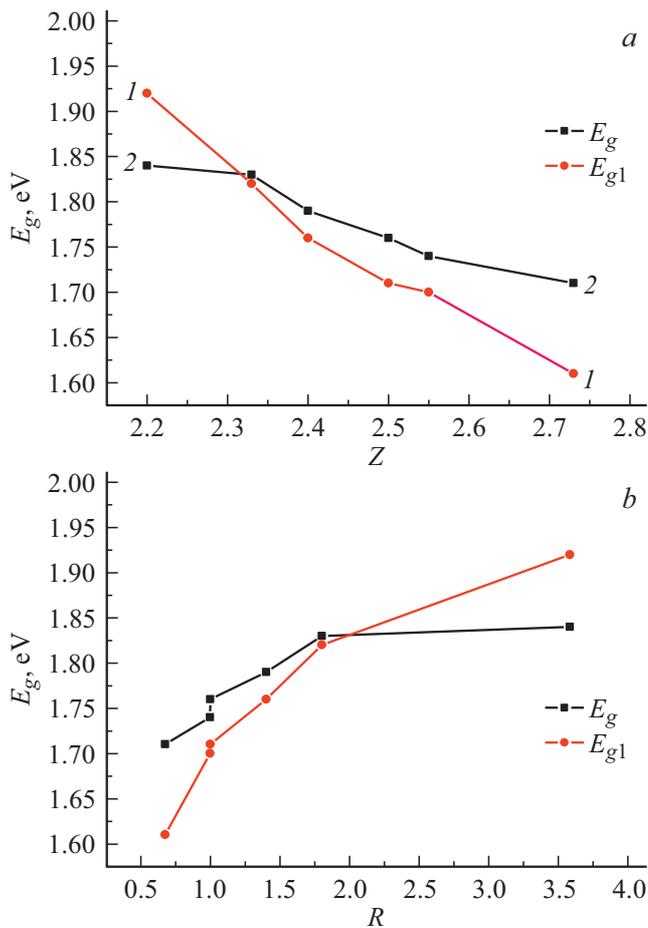


Рис. 3. Графики зависимостей экспериментальных и расчетных значений E_g от Z (a) и R (b).

энергии фотона свидетельствует о том, что в исследованных материалах электронные переходы соответствуют непрямым 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 значения Z и R по формулам

$$Z = 4X_{Ge} + 3X_{As} + 2X_{Se}, \quad (1)$$

$$R = \frac{2X_{Se}}{4X_{Ge} + 3X_{As}}, \quad (2)$$

где X_{Ge} , X_{As} и X_{Se} — молярные доли элементов в ХСП составе. Полученные значения представлены в табл. 1. График зависимости оптической ширины запрещенной зоны от координационного числа (рис. 3, a) и от параметра R (рис. 3, b) представлен на рис. 3.

Как видно из рис. 3 значение E_g уменьшается с увеличением Z (уменьшением R). На этом же рисунке также представлены значения E_g , вычисленные согласно формуле, предложенной авторами работы [29] для мно-

гокомпонентных стекол ($A_xB_yC_z$):

$$E_g^r = xE_g(A) + yE_g(B) + zE_g(C), \quad (3)$$

где $E_g(A)$, $E_g(B)$ и $E_g(C)$ — ширины запрещенной зоны элементарных веществ, входящие в многокомпонентный материал; $E_g(Se) = 2.05$ эВ; $E_g(As) = 1.2$ эВ; $E_g(Ge) = 1$ эВ [30].

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

Согласно [31], происхождение валентной зоны связано с состояниями электронов неподеленной пары (LP electron states), а зоны проводимости — с антисвязывающими (σ^* — antibonding states) состояниями. Экспериментально определяемые значения оптической ширины запрещенной зоны соответствуют энергетическим расстояниям между верхними границами LP состояний и дна σ^* состояний. Ясно, что значения E_g будут изменяться в результате изменения указанных состояний. Изменения в значении ширины запрещенной зоны происходят в результате изменения энергии связи, когезионной энергии (энергия, требуемая для разрыва всех связей) и плотности вещества. Другим параметром, влияющим на значение ширины запрещенной зоны (E_g), является плотность упаковки (число атомов в единице объема), рост которой должен уменьшить энергию края зоны проводимости и $E(g)$. Вычисление энергии связи и когезионной энергии требует знания энергии связи, образующей аморфную матрицу.

Энергия гетерополярной связи между атомами, входящими в исследованные составы, и их степень ковалентности определены по формулам (4) и (5) [32,33]. Полученные результаты представлены в табл. 2:

$$E_{A-B} = (E_{A-A}E_{B-B})^{1/2} + 30(\chi_A - \chi_B)^2, \quad (4)$$

$$C = 100 \exp[-(\chi_A - \chi_B)^2/4], \quad (5)$$

где E_{A-A} и E_{B-B} — энергии гомеополярных связей атомов A и B, χ_A и χ_B — их электроотрицательность. Из табл. 2 видно, что степень ковалентности всех химических связей, входящих в исследованные ХСП материалы, достаточно высокая. Поэтому полученные результаты можно интерпретировать теорией, разработанной для материалов с ковалентной связью.

Учитывая ожидаемые химические связи и их процентную долю в исследованных материалах, представленных в табл. 3, оценена когезионная энергия по формуле (6) [32,33]:

$$CE = \sum_i C_i E_i, \quad (6)$$

где c_i и E_i — количество и энергия ожидаемых связей.

Средние значения энергий связи исследованных материалов вычислены по формулам, предложенным авторами работы [34] для сложных халькогенидных материалов:

$$E = E_c + E_{rm}, \quad (7)$$

где E_c — средняя энергия связи поперечной сшивки на атом и E_{rm} — средняя энергия связи на атом оставшейся матрицы.

Таблица 3. Химические связи и их процентные доли в исследованных составах

Состав	Ge–Se	As–Se	Se–Se	Ge–As	As–As	CE	E_m
As ₈ Ge ₆ Se ₈₆	0.212	0.218	0.564			41.86	1.89
As _{16.67} Ge _{8.33} Se ₇₅	0.285	0.430	0.286			41.96	2.01
As ₂₀ Ge ₁₀ Se ₇₀	0.661	0.250	0.125			45.36	2.1
As ₂₅ Ge _{12.5} Se _{62.5}	0.396	0.6				41.9	2.25
As _{18.2} Ge _{18.2} Se _{63.6}	0.566	0.428			0.001	42.84	2.35
As ₁₇ Ge ₂₈ Se ₅₅	0.799			0.015	0.18	43.58	2.28

Значения E_c вычисляются по формуле

$$E_c = PE_{hb}, \quad (8)$$

где P — степень сшивки на атом, E_{hb} — среднее значение энергии гетерополярной связи. Для стекла с композицией As_xGe_ySe_z E_{hb} вычисляется по формуле

$$E_{hb} = xZ_{As}E_{As-Se} + yZ_{Ge}E_{Ge-Se} \quad (xZ_{As} + yZ_{Ge}), \quad (9)$$

где E_{As-Se} и E_{Ge-Se} — энергия гетерополярных связей.

P вычисляется по формуле

$$P_1 = (xZ_{As} + yZ_{Ge})(x + y + z) \quad \text{при } R > 1, \quad (10)$$

$$P_2 = zZ_{Se}(x + y + z) \quad \text{при } R < 1. \quad (11)$$

Энергия E_{rm} вычисляется по формуле

$$E_{rm} = 2(0.5Z - P_1)E_{Se-Se}/Z, \quad R > 1, \quad (12)$$

$$E_{rm} = 2(0.5Z - P_2)E_k Z, \quad R < 1, \quad (13)$$

где E_k — среднее значение энергии связи между нехалькогенными атомами (As и Ge).

Значения плотности упаковки (κ) вычисляются по формуле

$$\kappa = \frac{\rho N_A}{\sum_i x_i A_i}, \quad (14)$$

где x_i и A_i — молярная доля и атомная масса элементов, входящих в ХСП составы, ρ — экспериментально определяемое значение плотности исследованных веществ. Численные значения когезионной энергии (cohesive energy — CE) и средние значения энергии связи (E_m) представлены в табл. 3. График зависимости плотности упаковки (κ) от значений Z и R представлен на рис. 4. Как видно из табл. 3 и рис. 4, с ростом Z и уменьшением R (увеличением концентрации нехалькогенных атомов) CE , E_m и κ увеличиваются. Несоответствия между ходом изменения оптической ширины запрещенной зоны, когезионной энергии и среднего значения энергии связи от значений Z и R (рис. 3 и табл. 3) (уменьшение 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 [35,36] показано, что при добавке 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. Такое изменение в локальной структуре обуславливает сильный рост концентрации локальных электронных состояний в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны и дна 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 (рис. 4), что вызывает понижение дна зоны проводимости. Эти процессы приводят к изменению

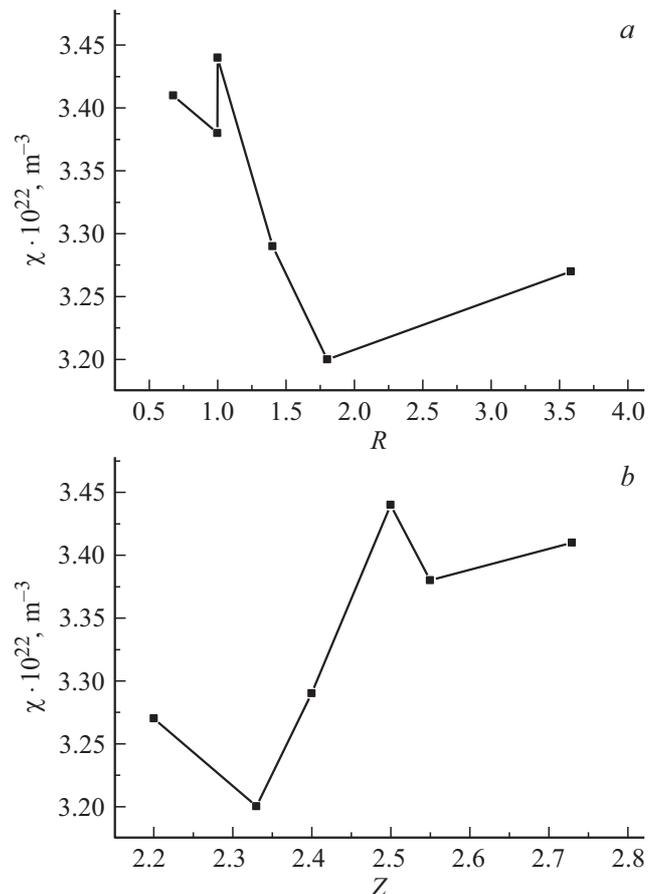


Рис. 4. Графики зависимости плотности упаковки от R (a) и Z (b).

ширины запрещенной зоны представленной на рис. 2, т. е. с уменьшением концентрации халькогенных атомов уменьшается значение E_g .

Как видно из табл. 3, в зависимости CE от Z и R при $Z = 2.4$ ($R = 1.4$) получается максимум, т. е. состав с указанными значениями Z и R ($\text{Ge}_{20}\text{As}_{10}\text{Se}_{70}$) является оптимально стабилизированным. Максимумы в среднем значении энергии связи наблюдаются при $Z = 2.55$ ($R = 0.998$), а в плотности упаковки при $Z = 2.5$ ($R = 1$). Кроме того ход зависимости всех параметров ($E_g, E_1, CE, E_m, \kappa$) от Z и R в интервале $Z = 2.5-2.55$ ($R = 0.998-1$) отличается от других участков.

Согласно теории топологических ограничений, сформулированной Филлипсом и Торпом [5,6], стеклообразующая способность материала определяется соотношением между числом ограничений межатомных силовых полей и степени свободы атомов. Для системы в трехмерном пространстве атомы имеют три степени свободы, которые частично или полностью устраняются присутствием жестких ограничений связи. Существует критический состав, при котором количество ограничений (N_{co}) уравнивается количеством степеней свободы (N_d), доступных в сети, т. е. $N_{co} = N_d$. При этом тенденция образования стекла максимальна и известна как порог перколяции жесткости. Для механических ограничений существуют два вида: $N_\alpha = Z/2$ известен как ограничивающий растяжение связи на атом, а $N_\beta = 2Z-3$ известен как ограничение связи изгибов на атом в сети N_β . Общее количество ограничений $N_{co} = 5/2Z-3$ (*). По этим формулам для всех составов вычислены значения N_{co} и результаты представлены в табл. 1.

Состояние стекла считается гибким (floppy state) при значениях, когда число ограничений меньше, чем степень свободы ($N_{co} < 3$). В условиях, когда число ограничений больше чем доступное значение степени свободы ($N_{co} > 3$), состояние стекла становится высоконапряженным (stressed rigid state).

Согласно [5,6], стеклообразные полупроводники с полимерной структурой, состоящие из слабо сшитых цепей, становятся жесткими, когда сшивание цепи приобретает пороговое значение. В ковалентных системах степень сшивания также выражается в терминах среднего координационного числа Z . Переход состояния стекла с гибкого в напряженно-жесткое будет иметь место вблизи $Z = 2.40$ ($N_{co} = 3$).

Однако продолжающиеся исследования в этом направлении [7,8,37,38] показали, что в халькогенидных стеклах на самом деле существуют два перехода жесткости, а не один переход, прогнозируемый теорией топологических ограничений. Действительно, два типа перехода жесткости при различных значениях Z наблюдаются в бинарных халькогенидных стеклах [7,8,37]. Основываясь на результаты этих исследований, авторы работ [39-41] заявили о существовании промежуточной фазы между гибкими и напряженно-жесткими состояниями в неупорядоченных сетях. Оптимально сшитые сети, в которых

N_{co} находится вблизи 3, являются изостатически жесткими и служат для определения промежуточных фаз.

По формуле (*) для всех составов вычислены значения N_{co} и результаты представлены в табл. 1.

Основываясь на соображениях, выдвинутых в работах [5,7,39-41], можем заключить, что наблюдаемые особенности в графиках, представленных на рис. 4-6, связаны с существованием трех состояний системы As-Ge-Se в зависимости от химического состава. Считаем, что при значениях $Z < 2.4$ ($R > 1, N_{co} < 3$) (составы $\text{As}_8\text{Ge}_6\text{Se}_{84}$ и $\text{As}_{16.67}\text{Ge}_{8.33}\text{Se}_{75}$) состояние системы соответствует гибкой фазе (floppy phase). В этих условиях жесткие области изолированы друг от друга и не связаны между собой. С приближением соответствующих значений Z, R, N_{co} к 2.4, 1 и 3 аморфная матрица постепенно переходит в промежуточное — изостатически жесткое состояние (intermediate phase) ($\text{As}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{70}$). Химический состав ($\text{As}_{25}\text{Ge}_{12.5}\text{Se}_{62.5}$) с параметрами $Z = 2.5, R = 1$, согласно теории СВА, содержит только гетерополярные связи, т. е. указанные значения Z и R соответствуют химическому порогу перколяции. При значениях $Z > 2.55, R < 0.998$ ($N_{co} > 3.25$) исследованные системы (составы $\text{As}_{18.2}\text{Ge}_{18.2}\text{Se}_{63.6}$ и $\text{As}_{17}\text{Ge}_{28}\text{Se}_{55}$) переходят в напряженно жесткое (stressed rigid phase) состояние. Отметим, что пороговые изменения структуры системы As-Ge-Se были наблюдаемы и в графиках зависимости плотности упаковки (рис. 4) и других величин от Z и R (результаты этих исследований являлись предметом отдельной статьи, представленной в печать). Минимумы, наблюдаемые в графиках зависимости плотности упаковки от Z и R (при $Z = 2.55, R = 0.998$), объясняются исходя из предположения о том, что по мере роста сшивания полимерные цепные молекулы постепенно перестраиваются на многослойные структуры с размерностью 2D и для состава $\text{As}_{18.2}\text{Ge}_{18.2}\text{Se}_{63.6}$ межслоевое разделение максимально. Структура с размерностью 2D, соответствующая $Z \sim 2.5$, также предложена авторами работы [42]. Танака [43], используя концепцию взаимодействия среднего порядка, прогнозировала существование порога при $Z = 2.67$. Исходя из этого можем заключить, что при $Z = 2.55$ происходит структурный переход 2D \rightarrow 3D. Дальнейший рост в координационном числе сопровождается структурным преобразованием в 3D матрицу.

Наконец, следует отметить, что численные значения координационного числа, соответствующие порогу перколяции, совпадают с результатами работы [44].

4. Заключение

Синтезирована ХСП система As-Ge-Se с различным содержанием составных элементов. Термическим напылением получены слои толщиной 2 мкм и исследованы спектр комбинационного рассеяния и коэффициент оптического поглощения. В образцах с малым содержанием атомов As и Ge в спектрах комбинационного

рассеяния ярко проявляется полоса при 198–285 см⁻¹ с хорошо выраженными максимумами, соответствующими колебаниям кольцевых (Se₈) (252 см⁻¹) и цепных молекул — Se–Se–Se–... (236 см⁻¹). С ростом концентрации атомов As и Ge они постепенно исчезают, но появляется новая полоса, охватывающая интервал 170–218 см⁻¹, а также максимумы при ~195 и 235 см⁻¹, связанные со структурными элементами Ge[Se_{1/2}]₄ и AsSe_{3/2}.

Методом Тауца определена оптическая ширина запрещенной зоны и установлены особенности зависимости ширины запрещенной зоны, когезионной энергии и среднего значения энергии связи от среднего координационного числа и от параметра, определяемого отношением числа ковалентной связи атомов халькогена к числу ковалентной связи нехалькогенных атомов. Полученные результаты объяснены основными принципами метода СВА, с учетом существования локальных состояний вблизи границы разрешенных зон. Анализом зависимости указанных величин, а также плотности упаковки от *Z* и *R* сделан вывод о существовании порога топологического и химического происхождения в системе As–Ge–Se.

Список литературы

- [1] Zakery, S. Elliontt. *J. Non-Cryst. Sol.*, **330** (1), 1 (2003).
- [2] J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal. *J. Non-Cryst. Sol.*, **256–257**, 6 (1999).
- [3] Yan Yang, Zhiyong Yang, Pierrel Lucas, Yuwei Wang, Zhijie Yang, Anping Yang, Bin Zhang, Haizheng Tao. *J. Non-Cryst. Sol.*, **440**, 38 (2016).
- [4] S.I. Mekhtiyeva, A.I. Isayev, M. Fabian, R.I. Alekberov. *J. Non-Cryst. Sol.*, **470** (15), 152 (2017).
- [5] J.C. Phillips. *J. Non-Cryst. Sol.*, **34**, 153 (1979).
- [6] C. Phillips, M.F. Thorpe. *Sol. St. Commun.*, **53**, 699 (1985).
- [7] P. Boolchand, X. Feng, W.J. Bresser. *J. Non-Cryst. Sol.*, **293–295**, 348 (2001).
- [8] D.G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micoulaut. *Phys. Rev. B*, **62**, R9228 (2000).
- [9] Z.U. Borisova. *Glassy Semiconductors* (Plenum Press, N.Y., 1981).
- [10] L. Tichy, H. Ticha. *Mater. Lett.*, **21**, 313 (1991).
- [11] V.S. Vassilev, Z.G. Ivanova, L. Aljihmani, E. Cernosekova, Z. Cernosek. *Mater. Lett.*, **59**, 85 (2005).
- [12] C. Zha, R. Wang, A. Smith, A. Prasad, R.A. Jarvis, B. Luther-Davies. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **18**, 389 (2007).
- [13] Р.И. Алекберов, А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, Г.А. Исаева. *ФТП*, **48** (6), 818 (2014).
- [14] V. Kovanda, Mir Vicek, H. Jain. *J. Non-Cryst. Sol.*, **326–327**, 88 (2003).
- [15] P. Němec, B. Frumarová, M. Frumar. *J. Non-Cryst. Sol.*, **270**, 137 (2000).
- [16] J. Bicerano, S.R. Ovshinsky. *J. Non-Cryst. Sol.*, **74** (1), 75 (1985).
- [17] S.R. Elliot. *Physics of Amorphous Solids* (Longman Inc., N.Y., 1984).
- [18] G. Saffarini, J. Matthiesenm, R. Blachnik. *Physica B*, **305**, 293 (2001).
- [19] A.V. Stronski, M. Vlceka, M.V. Sopinsky. *Chalcogenide Lett.*, **2** (11), 111 (2005).
- [20] P. Tronc, M. Bensoussan, A. Brenac. *Phys. Rev. B*, **8**, 5947 (1973).
- [21] P. Němec, S. Zhang, V. Nazabal, K. Fedus, G. Boudebs, A. Moreac, M. Cathelinaud, X. H. Zhang. *Opt. Express*, **18**, 22944 (2010).
- [22] V.Q. Nguen, J.S. Sanghera, J.A. Freitas, I.D. Aggarwal, I.K. Lloyd. *J. Non-Cryst. Sol.*, **248**, 103 (1999).
- [23] M. Oliver, J.C. Tchahame, P. Němec, M. Chauvet, V. Besse, C.G. Boudebs, G. Renversez, R. Boidin, E. Baudet, V. Nazabal. *Mater. Express*, **4**, 525 (2014).
- [24] N. Mateleshko, V. Mitsa, M. Veres, M. Koos, A. Stronski. *Semiconductor Phys., Quant. Electron. Optoelectron.*, **7**, 171 (2004).
- [25] J. Tauc. *J. Non-Cryst. Sol.*, **8–10**, 569 (1972).
- [26] E.A. Davis, N.F. Mott. *Phil. Mag.*, **22**, 903 (1972).
- [27] J. Tauc. *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Plenum Press, N.Y., 1974).
- [28] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. Status Solidi*, **15**, 627 (1966).
- [29] K. Shimakawa. *J. Non-Cryst. Sol.*, **43**, 229 (1981).
- [30] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [31] M. Kastner. *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 355 (1972).
- [32] V. Pamukchieva, A. Szekeres, K. Todorova, M. Fabian, E. Svab, Zs. Revay, L. Szentmiklosi. *J. Non-Cryst. Sol.*, **325**, 2485 (2009).
- [33] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960).
- [34] L. Tichy, H. Ticha. *J. Non-Cryst. Sol.*, **189**, 141 (1995).
- [35] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, R.I. Alekperov, N.Z. Jalilov. *Sol. St. Commun.*, **149** (1–2), 45 (2009).
- [36] С.И. Мехтиева, Д.Ш. Абдинов. *Развитие физики селена* (Баку, Элм, 2000).
- [37] D.G. Georgiev, P. Boolchand, H. Eckert, M. Micoulaut, K.A. Jackson. *Europhys. Lett.*, **62**, 49 (2003).
- [38] Y. Wang, J. Wells, D.G. Georgiev, P. Boolchand, K. Jackson, M. Micoulaut. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 185503 (2001).
- [39] J.C. Phillips. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 216401 (2002).
- [40] M.F. Thorpe, D.J. Jacobs, M.V. Chubynski, J.C. Phillips. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 859 (2000).
- [41] M. Micoulaut, J.C. Phillips. *Phys. Rev. B*, **67**, 104204 (2003).
- [42] G. Saffarini, J.M. Saiter. *Chalcogenide Lett.*, **3** (6), 49 (2006).
- [43] K. Tanaka. *Phys. Rev. B*, **39**, 1270 (1989).
- [44] Tao Qu, D.G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micoulaut. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **754**, CC8.1.1–CC8.1.12 (2003).

Редактор Г.А. Оганесян

Structure and optical properties of chalcogenide glassy semiconductors of the As–Ge–Se system

*A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, H.I. Mammadova,
R.I. Alekberov*

Institute of Physics, Azerbaijan National
Academy of Sciences,
Az-1143 Baru, Azerbaijan

Abstract The types of structural elements and chemical bonds forming the amorphous CGS matrix of the As–Ge–Se system and the changes occurring in them depending on the chemical composition have been determined by the method of studying the spectra of the Raman scattering and transmission, as well as measuring the density. It is shown that with an increase in the arsenic and germanium content occur transition from the elastic to the isostatic state and then to the stressed-rigid state in the studied systems. The observed changes in the Raman spectra and the peculiarities of the dependences of optical and other parameters on the chemical ordering, taking into account the existence of local states near the boundary of the allowed bands.