

Бозонный пик в спектрах комбинационного рассеяния стекол  $As_xS_{1-x}$ © Д. Арсова<sup>¶</sup>, Я. Булметис\*, К. Раптис\*, В. Памукчиева, Е. СкордеваИнститут физики твердого тела Болгарской академии наук,  
1784 София, Болгария\* Афинский национальный технический университет (Физический факультет),  
GR-15780 Афины, Греция

(Получена 24 января 2005 г. Принята к печати 1 февраля 2005 г.)

Проведены исследования спектров комбинационного рассеяния стекол  $As_xS_{1-x}$  с  $x < 40$  ат% ( $Z < 2.4$ ) в широком температурном диапазоне 20–300 К. В низкочастотной области спектра наблюдается хорошо разрешенный бозонный пик, несмотря на проявление *floppy modes* в исследуемых стеклах. Показано, что бозонный пик характеризуется двумя параметрами: интенсивностью и положением максимума. Сравнение по интенсивности бозонных пиков показало, что степень неупорядоченности возрастает с уменьшением  $x$ . Причиной является гибкость сетки стекла и существование фазового расслоения серы. Исследование редуцированных бозонных пиков в спектрах  $As_xS_{1-x}$  стекол подтвердило теоретические предположения о независимости формы пиков от состава и температуры.

Низкочастотная область спектра комбинационного рассеяния (КР) 1-го порядка в стеклах изучается интенсивно экспериментальными и теоретическими методами уже более 25 лет. В этой области ( $\omega < 100 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается хорошо выявленный широкий пик, так называемый бозонный пик (БП). Как известно, бозонный пик является универсальной особенностью спектров КР неупорядоченных материалов и не замечается в спектрах соответствующих кристаллических материалов. Интенсивность измеренного бозонного пика  $I_m(\omega, T)$  зависит сильно от температурного фактора  $n(\omega, T) = 1/[\exp(h\omega/kT) - 1]$ , где  $n(\omega, T)$  — распределение Бозе–Эйнштейна при температуре  $T$  для колебательной энергии  $h\omega$  [1,2]. Поэтому для определения характеристических параметров БП часто используется редуцированная интенсивность  $I_R(\omega, T)$ , которую можно записать как

$$I_R(\omega, T) = I_m(\omega, T) / \{ \omega [n(\omega, T) + 1] \},$$

где  $I_m(\omega, T)$  — измеренная интенсивность БП. Shuker и Gammon [1] показали, что спектральная зависимость  $I_R(\omega, T)$  должна быть идентична форме кривой плотности колебательных состояний неупорядоченных твердых тел. Механизм рассеяния, ответственный за проявления БП в спектрах КР стекол, все еще не достаточно хорошо выяснен и является объектом дискуссий.

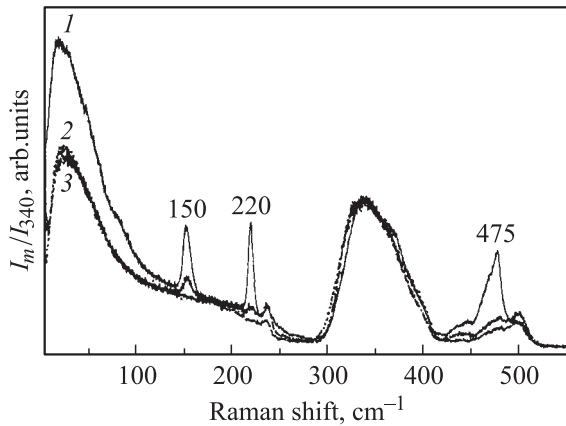
В настоящей работе приведены результаты исследования спектров КР стекол  $As_xS_{1-x}$ , для которых  $x < 40$  ат%. Среднее координационное число  $Z$ , которое характеризует увязанность сетки стекла, для выбранных стекол ниже 2.4. Критическое  $Z = 2.4$  соответствует стехиометрическому составу  $As_2S_3$  ( $As_{0.4}S_{0.6}$ ). Избыток серы в выбранных составах способствует появлению дополнительных степеней свободы (*floppy modes*) и увеличивает неупорядоченность структуры стекол. Сетка таких стекол становится более гибкой, и стекла называются низкокоординированными (*low-constrained glasses*). Спектры КР измерялись в широком темпера-

турном диапазоне, чтобы установить влияние температуры на параметры БП. Цель работы — при помощи рамановской спектроскопии исследовать локальную структуру и степень неупорядоченности  $As$ – $S$ -стекло с  $Z < 2.4$ . В измеренных спектрах придается значение низкочастотной области, чтобы получить информацию о проявлении и природе БП в этих стеклах.

Стекла из  $As_xS_{1-x}$ -линии были получены методом закаливания расплава. Смесь элементов  $As$  и  $S$  (чистота  $B5$ ) запаивалась в вакууме в кварцевых ампулах и нагревалась при  $950^\circ\text{C}$  в качающейся печи в течение 24 ч. Расплав закаляли путем охлаждения ампул на воздухе. Образцы для КР-исследования изготавливались в виде хорошо отполированных пластинок. Спектры записывались в интервале волновых чисел  $5$ – $600 \text{ см}^{-1}$ . Возбуждающее излучение было от  $Kr^{+}$ -лазера (линия  $647.1 \text{ нм}$ ), плотность мощности —  $40 \text{ Вт/см}^2$ . Излучение собиралось в геометрии обратного рассеяния, сигнал анализировался с помощью двойного монохроматора SPEX 1403 и регистрировался охлаждаемым фотоумножителем RCA. Спектральное разрешение составляло  $1.5 \text{ см}^{-1}$ .  $HH$ - и  $VH$ -поляризованные компоненты измерялись независимо. Более надежное определение параметров БП было получено при измерении  $VH$ , так как уровень квазиупругого рассеяния в компоненте  $VH$  ниже, чем в поляризованной  $HH$ -компоненте. Образцы измеряли в криостате, наполненном  $He$ , в широком температурном интервале 20–300 К.

Измеренные  $VH$ -спектры КР трех  $As_xS_{1-x}$ -стекол, для которых  $x = 0.2$  ( $Z = 2.2$ ),  $0.29$  ( $2.285$ ) и  $0.31$  ( $2.309$ ), при температуре 23 К представлены на рис. 1. Спектры нормализованы по интенсивности полосы около  $340 \text{ см}^{-1}$  с целью сделать возможным сравнение БП трех стекол. Как известно, полоса  $\sim 340 \text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями  $As$ – $S$  в  $AsS_{3/2}$ -пирамидах. На рис. 1 хорошо видно, что интенсивность БП увеличивается с увеличением содержания серы. Интенсивность БП стекла  $As_{0.2}S_{0.8}$  ( $Z = 2.2$ ) самая высокая. В этом составе степень неупорядоченности высокая в связи с увели-

<sup>¶</sup> E-mail: darsova@pronto.phys.bas.bg



**Рис. 1.** Спектры КР стекол  $As_xS_{1-x}$ ,  $x$ : 1 — 0.2, 2 — 0.29, 3 — 0.31; температура 23 К.

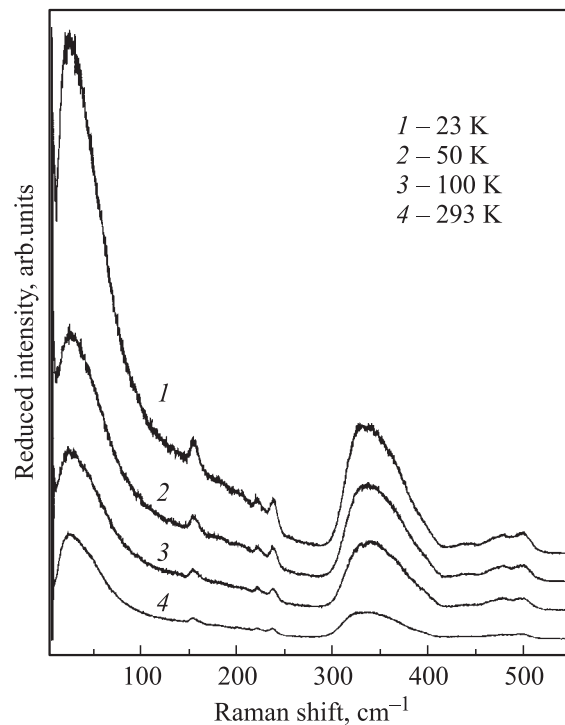
чением степени свободы в матрице стекла. Этот факт подтверждается появлением в спектре стекла  $As_{0.2}S_{0.8}$  интенсивных полос при 150, 220 и 475  $cm^{-1}$ , которые обычно приписываются фазово-расслоенным кольцам  $S_8$ . Положение максимума БП,  $\omega_B$ , сдвигается в сторону более высоких частот с увеличением  $x$  (или  $Z$ ). Эти результаты хорошо согласуются в полученными ранее композиционными зависимостями параметров БП стекол  $As_xS_{1-x}$  [3]. Следует отметить, что в редуцированных спектрах и в нередуцированных (оригинальных) КР спектрах зависимость параметров БП от состава аналогична. Так как интенсивность и положение максимума БП изменяются с изменением состава стекол, анализировались редуцированные спектры.

Редуцированные рамановские спектры в низкочастотной области нормализованы по абсциссе на  $\omega_B(\omega/\omega_B)$  и по ординате на  $I_{R\max}(I_R/I_{R\max})$ . Полученные таким образом кривые в литературе часто называются *master curves* и дают возможность сравнивать формы кривых. После такой процедуры обнаружено, что кривые БП трех исследуемых стекол полностью совпадают, т. е. форма  $I_R(\omega, T = \text{const})$  не зависит от состава стекол. Универсальность спектральной формы БП дает возможность предположить, что природа низкоэнергетических вибрационных состояний в стеклах  $As_xS_{1-x}$  с  $Z < 2.4$  должна быть одинаковой. Наоборот, мы получили очень сложную композиционную зависимость спектральной формы БП стекол  $Ge-As-S$  [4], связанную с изменением увязанности сетки тройных стекол с изменением состава. (Для исследуемых  $Ge-As-S$ -стекол [4]  $Z$  меняется от 2.4 до 2.8).

Исследование влияния температуры на параметры БП не является простой процедурой, так как термический фактор  $n(\omega, T)$  оказывает очень сильное влияние на низкочастотный диапазон спектра с понижением температуры. Обычно измеренная интенсивность БП сильно убывает с уменьшением температуры эксперимента, а сигнал рассеяния убывает тоже в интервале измерения полного спектра. На рис. 2 представлены редуцирован-

ные спектры стекла  $As_{0.29}S_{0.71}$  ( $Z = 2.285$ ) при 4-х выбранных температурах эксперимента. Из рис. 2 хорошо видно, что интенсивность БП,  $I_{R\max}$ , наоборот, увеличивается с понижением температуры. Но интенсивность полосы около 340  $cm^{-1}$  сильно уменьшается, поэтому количественные сравнения не предлагаются. Из рис. 2 видно, что  $\omega_B$  не зависит от температуры. Для каждого из трех исследуемых стекол сделано сравнение формы редуцированного БП (методом *master curves*) при различных температурах. Сравнение показало, что в температурном интервале 23–293 К кривые  $I_R(\omega, T)$  полностью совпадают. Универсальность формы БП, не зависящей от температуры, лучше проявляется для исследуемых  $As-S$ -стекол, чем для  $Ge-As-S$ . Для тройных стекол накладывается дополнительный, температурно-зависимый широкий пик  $\sim 140 cm^{-1}$  в спектральной области бозонного пика [5].

В результате проведенных исследований КР подтвердилось, что хорошо разрешенный бозонный пик наблюдается в стеклах  $As_xS_{1-x}$  с  $Z < 2.4$ , несмотря на проявление *floppy modes*. Бозонный пик характеризуется двумя параметрами: интенсивность и положение максимума. Сравнение по интенсивности БП показало, что степень неупорядоченности увеличивается с уменьшением средней координации  $Z$ . Причиной является гибкость сетки стекла (*low-constrained glasses*) и существование фазового расслоения серы. Исследование формы редуцированных БП спектров  $As_xS_{1-x}$ -стекол подтвердило теоретические предположения о независимости БП от состава и температуры.



**Рис. 2.** Редуцированные спектры стекла  $As_{0.29}S_{0.71}$  ( $Z = 2.285$ ) при четырех выбранных температурах. Масштаб оси интенсивности одинаков для всех температур.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Министерства обучения и науки Болгарии, грант № Ф-1309, и по фундаментальной исследовательской программе „Thalis“ Национального технического университета (Афины, Греция).

Я.Б. и К.Р. благодарят за совместную финансовую поддержку European Social Fund (75%) и National Resources (25%) по программе Iraklitos.

## Список литературы

- [1] R. Shuker, R. Gammon. Phys. Rev. Lett., **25**, 222 (1970).
- [2] A.J. Martin, W. Brening. Phys. Status Solidi B, **64**, 163 (1974).
- [3] N. Mateleshko, M. Veres, V. Mitsa, T. Melnichenko, I. Rosola. Phys. Chem. Sol. St., **1** (2), 241 (2000).
- [4] E. Vateva, E. Skordeva. J. Optoelectr. Adv. Mater., **4**, 3 (2002).
- [5] Y.C. Boulmetis, A. Perakis, C. Raptis, D. Arsova, E. Vateva, D. Nesheva, E. Skordeva. J. Non-Cryst. Sol., **347**, 187 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

## Boson peak in the Raman scattering spectra of $As_xS_{1-x}$ glasses

D. Arsova, Y.C. Boulmetis\*, C. Raptis\*,  
V. Pamukchieva, E. Skordeva

Institute of Solid State Physics,  
Bulgarian Academy of Sciences,  
1784 Sofia, Bulgaria

\* Department of Physics,  
National Technical University of Athens,  
GR-15780 Athens, Greece

**Abstract** The Raman scattering measurements of  $As_xS_{1-x}$  glasses with  $x < 40$  at.% ( $Z < 2.4$ ) have been carried out over the temperature range 20–300 K. A well resolved Boson peak is observed in the low frequency region despite of the existence of the  $S$ -floppy modes. It is shown that Boson peaks may be characterised only by two parameters: intensity and position of the maximal intensity. Comparison of the intensity variation of the Boson peaks implies a higher degree of disorder with decreasing of  $x$ . This result is associated with floppy modes of a low-constrained regime and with phase-separated sulphur. It is confirmed that the lineshapes of the reduced intensity of the Boson peaks are compositional and temperature independent which is in agreement with theoretical predictions.