

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.315.592

© 1990

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРОВ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА СЛОЕВ As_xSe_{100-x} В. И. Микла, А. А. Баганич, Н. Н. Мельник,
Д. Г. Семак, Д. Н. Керечанин

Аморфные слои элементарного селена обладают не только «удачным» набором фотоэлектрических параметров, обеспечивающим их многолетнюю успешную эксплуатацию в промышленной копировально-множительной аппаратуре, но и вызывают обоснованный интерес в плане фотостимулированных изменений (ФСИ) целого ряда физических свойств. ФСИ в этих неупорядоченных материалах зачастую довольно своеобразны в своих внешних проявлениях: стабильные ФСИ имеют место лишь при низких ($T \leq 80$ К) температурах [1]; при комнатной температуре наблюдается самопроизвольная релаксация оптических [2, 3], транспортных [4, 5] свойств экспонированных образцов. Наряду с этим необходимо отметить малоизученность структурных превращений, протекающих при ФСИ. Имеющийся пробел, на наш взгляд, в некоторой мере восполняют приведенные ниже результаты по комбинационному рассеянию света (КРС).

Объектом исследования служили аморфные слои элементарного селена и селена с добавками (0—20 ат.%) мышьяка. Толщина слоев 2—4 мкм. Комбинационное рассеяние возбуждалось излучением Kr^+ лазера ($\lambda = 6471 \text{ \AA}$) и регистрировалось спектрометром ДФС-24 при спектральных ширинах щелей $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Использовалась 90-градусная конфигурация рассеяния.

В КРС аморфного селена содержится интенсивная спектральная полоса в интервале $220\text{--}270 \text{ см}^{-1}$ с отчетливо выраженным максимумом при 250 см^{-1} и бесструктурным плечом при 236 см^{-1} на низкочастотном крыле полосы. Для диапазона $150 < \nu < 220 \text{ см}^{-1}$ интенсивность КРС находится практически на уровне фонового рассеяния. С ростом содержания мышьяка в слоях As_xSe_{100-x} наблюдается подобно описанной в [6] монотонная трансформация спектра: происходит перераспределение интенсивностей спектральных особенностей с «перекачкой» от высокочастотных (250 см^{-1}) к более низкочастотным (236 см^{-1}), значительное асимметричное уширение спектра, последовательное увеличение интенсивности линии $\sim 225 \text{ см}^{-1}$.

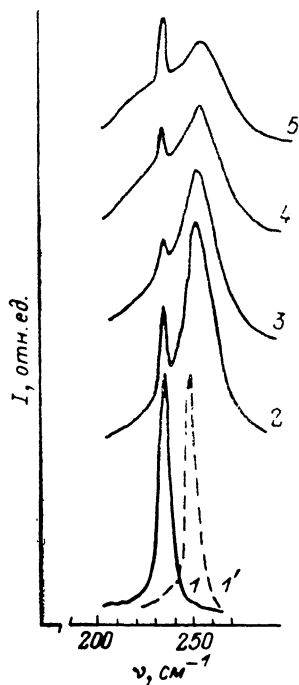
В спектрах КРС экспонированных слоев исследованных составов (см. рисунок) отчетливо выделяется колебательная мода $234\text{--}236 \text{ см}^{-1}$. Так, в аморфных слоях элементарного селена спектр КРС вследствие ФСИ претерпевает смещение в сторону более низких частот — доминирующая в КРС необлученных слоев полоса при 250 см^{-1} практически симметрично сдвигается к 234 см^{-1} (кривая $I'-I$). Одновременно обращает на себя внимание тот факт, что соответствующим подбором интенсивности облучения можно проследить промежуточные этапы фотостимулированной трансформации спектров КРС, т. е. их временную эволюцию.¹ В слоях As_xSe_{100-x} с содержанием мышьяка $5 \leq x \leq 20$ ат. % ана-

¹ О схожем поведении КРС аморфного селена сообщалось в [3].

логичные фотостимулированные изменения в определенном смысле менее наглядны (в целом спектр практически не изменяется по форме, не происходит его частотного сдвига, наблюдается лишь суперпозиция пика 234 см^{-1} и характерного спектра КРС необлученных слоев).

Структура аморфного селена к настоящему времени остается предметом оживленных дискуссий и нет общепринятой модели его строения. Отчасти это обусловлено и неоднозначностью интерпретации спектров КРС. Так, первоначально считалось [6], что максимум при 250 см^{-1} обусловлен колебаниями связей в кольцах Se_8 , а особенность при 234 см^{-1} приписывалась валентным колебаниям в полимерных цепочках. В последующем, однако, оказалось, что расшифровка спектров не столь проста и однозначна. К примеру, оспаривается [7] возможность надежного разграничения вклада в высокочастотную область КРС колебаний в цепочках и кольцах соответственно, ставится под сомнение [8] спектроскопическое проявление колебаний связей в селеновых кольцах, хотя присутствие последних в структуре не отрицается.

Представленные данные могут быть объяснены следующим образом. Прежде всего рассмотрим аморфные слои селена. То, что таковые под действием освещения, температуры, электрического поля сравнительно легко кристаллизуются, не вызывает сомнений. Однако наблюдаемая нами трансформация спектров КРС при ФСИ скорее всего не связана с кристаллизацией. Об этом убедительно свидетельствует прежде всего обратимый харак-



Спектры КРС экспонированных аморфных слоев $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$.
 x , ат. %: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20. 1' — КРС в неэкспонированном слое Se.

тер ФСИ спектров КРС (временная релаксация КРС экспонированных образцов к КРС неэкспонированных). Дополнительным подтверждением служит и отсутствие эффектов фотостимулированного сужения пика $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ и «возгорания» его интенсивности со временем облучения, непосредственно обусловленных образованием и ростом микрокристаллитов. Ситуация, аналогичная рассмотренной выше (см. рисунок), может реализоваться и в самом процессе регистрации спектра КРС: возбуждающее КРС излучение либо непосредственно приводит к ФСИ (при $h\nu_{\text{возб}} \geq E_{\text{онт}}$), либо сказывается «резонансным» путем (при $h\nu_{\text{возб}} \leq E_{\text{онт}}$), когда край поглощения вначале сдвигается за счет теплового воздействия излучения, а затем собственно из-за фотостимулированных изменений. С еще большей уверенностью можно исключить из рассмотрения процесс фотокристаллизации в слоях, содержащих (≥ 5 ат. %) мышьяк. Последний, как известно [9], чрезвычайно эффективно подавляет нуклеацию и рост кристаллов путем разветвления и «сшивания» селеновых цепочек прочными ковалентными связями.

Наблюдаемый в спектрах КРС исследуемых слоев пик 250 см^{-1} и плечо 234 см^{-1} мы склонны приписывать колебаниям связей в цепочечных структурных элементах (фрагментах), различающихся степенью внутренней упорядоченности, характером взаимодействия друг с другом. В результате ФСИ, возможно, происходит формирование цепочечных фрагментов с большей (в сравнении с неэкспонированным слоем) упорядоченностью,

которые по строению, взаимному размещению и ориентации весьма близки к кристаллическим фазам, а по размерам превышают протяженность «ближнего» порядка аморфного состояния. Такие фрагменты, по-видимому, будут характеризоваться меньшими величинами флуктуаций двугранного угла и большими силовыми постоянными междоочечного взаимодействия, что находит свое выражение в сдвиге пика 250 см^{-1} в сторону низких частот (элементарный Se) и наличии сравнительно узкой линии на привычном размытом контуре спектра КРС ($\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$). Не исключено, что рассматриваемые фрагменты тождественны области «среднего» порядка. С этим предположением коррелируют и предварительные данные по низкочастотному КРС, в частности изменение положения бозонного пика при вариации состава ($\nu_{\text{max}} = 50 \text{ см}^{-1}$ в Se, $\nu_{\text{max}} \approx 25 \text{ см}^{-1}$ в $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$) и вследствие фотовозбуждения ($\nu_{\text{max}} \approx 29 \text{ см}^{-1}$ в экспонированном $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$). Конкретизация процессов ФСИ «среднего» порядка на основании имеющихся данных пока преждевременна — необходимы детальные исследования специфики низкочастотной области колебательных спектров, заслуживающие отдельного освещения.

С п и с о к [л и т е р а т у р ы]

- [1] Averjanov V. L., Kolobov A. V., Kolomiets B. T., Ljubin V. M. // Phys. St. Sol. 1980. V. A 57. N 1. P. 81—85.
- [2] Семак Д. Г., Баганич А. А., Микла В. И., Керечанин Д. Н., Мателешко А. В. // ЖНПФФК. 1988. Т. 33. № 3. С. 181—185.
- [3] Кикинеши А. А., Федак В. В., Стефанович В. А. // ЖНПФФК. 1986. Т. 31. № 6. С. 433—437.
- [4] Микла В. И., Семак Д. Г., Мателешко А. В., Левкулич А. Р. // ФТП. 1987. Т. 21. № 3. С. 427—432.
- [5] Микла В. И., Мателешко А. В., Семак Д. Г., Левкулич А. Р. // ФТП. 1989. Т. 23. № 1. С. 131—137.
- [6] Schottmiller J., Tabak M., Lucovsky G., Ward A. I. // J. Non-Cryst. Sol. 1970. V. 4. N 1. P. 80—96.
- [7] Brodsky M. H., Cardona M. // J. Non-Cryst. Sol. 1978. V. 31. N 1—2. P. 81—108.
- [8] Lucovsky G. // The physics of selenium and Tellurium / Ed. E. Gerlach, P. Gross. N. Y.: Springer Verlag, 1979. P. 178—189.
- [9] Mori T., Arai T. // J. Non-Cryst. Sol. 1983. V. 59—60. N 2. P. 867—870.

Ужгородский государственный университет
Ужгород

Поступило в Редакцию
28 марта 1989 г.

УДК 535.343.2

© Физика твердого тела, том 32, № 2, 1990
• Solid State Physics, vol. 32, N 2, 1990

ШИРОКИЕ ПОЛОСЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ КРИСТАЛЛОВ CdSe

А. С. Батырев, И. П. Калмыкова, А. Е. Чередниченко

В работе сообщаются результаты исследований спектров фотолюминесценции (СФЛ) пластинчатых монокристаллов CdSe при возбуждении импульсным N_2 -лазером ($\tau_n \sim 10 \text{ нс}$, $P \sim 2 \text{ кВт/см}^2$). СФЛ кристаллов данной группы при возбуждении светом Hg-лампы и их характерные особенности изучались ранее в [1, 2].

СФЛ изучались в интервале температур 4.2—77 К. Спектры регистрировались в геометрии $\text{E} \perp \text{C}$, интенсивность возбуждения регулировалась при помощи нейтральных фильтров.

Типичные СФЛ кристаллов данной партии при 4.2 К представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, спектр состоит из ряда полос. а) Для всех исследованных кристаллов серии и при всех интенсивностях возбуждения характерно присутствие в СФЛ полосы излучения с $\lambda_{\text{max}} = 680.5 \div$