

Бозонный пик в спектрах комбинационного рассеяния стекол As_xS_{1-x} © Д. Арсова[†], 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 закалики расплава. Смесь элементов As и S (чистота $B5$) запаивалась в вакууме в кварцевых ампулах и нагревалась при 950°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 нм), плотность мощности — 40 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 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 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-

[†] E-mail: darsova@pronto.phys.bas.bg

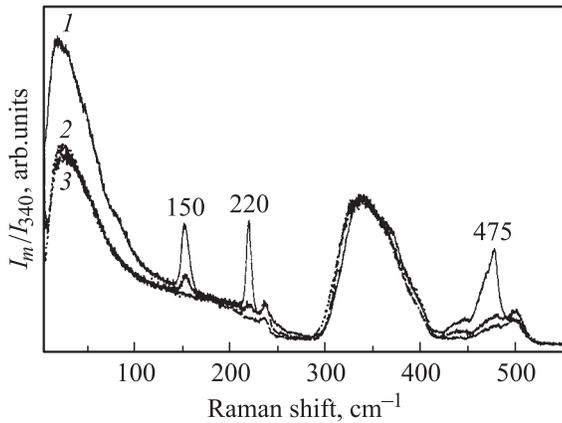


Рис. 1. Спектры КР стекол As_xS_{1-x} , x : 1 — 0.2, 2 — 0.29, 3 — 0.31; температура 23 К.

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, ω_B , сдвигается в сторону более высоких частот с увеличением x (или Z). Эти результаты хорошо согласуются в полученных 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 стекла, 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 стекла. 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-стекло [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 ω_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-стекло, 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} -стекло подтвердило теоретические предположения о независимости БП от состава и температуры.

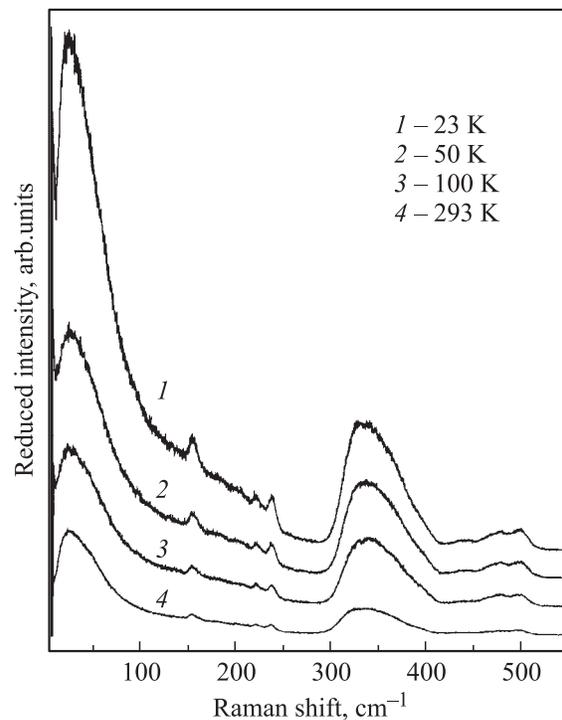


Рис. 2. Редуцированные спектры стекла $As_{0.29}S_{0.71}$ ($Z = 2.285$) при четырех выбранных температурах. Масштаб оси интенсивности одинаков для всех температур.

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.