

# VIII УКРАЇНЬСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ З ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ УНКФН-8

## ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ



Національна академія наук України  
Міністерство освіти та науки України  
Наукова рада з проблеми «Фізика напівпровідників  
і діелектриків» при Відділенні фізики і астрономії  
Національної академії наук України  
Українське фізичне товариство  
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
Ужгородський національний університет  
Інститут електронної фізики НАН України

*Конференція присвячена 100-річчю  
Національної академії наук України*

**VIII УКРАЇНСЬКА НАУКОВА  
КОНФЕРЕНЦІЯ З ФІЗИКИ  
НАПІВПРОВІДНИКІВ  
УНКФН-8**

**VIII UKRAINIAN SCIENTIFIC  
CONFERENCE ON PHYSICS  
OF SEMICONDUCTORS  
(USCPS-8)**

**ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ  
ABSTRACTS**

Ужгород, Україна  
2 - 4 жовтня 2018

Uzhhorod, Ukraine  
October 2-4, 2018

**УДК 537.311.322(063)**

**ББК 22.379я431**

**П 26**

**8-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції. – Ужгород: Видавець ТОВ "Рік-У", 2018. – 554 с.**

Дана збірка містить тези доповідей 8-ї Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-8) за участі зарубіжних науковців. Матеріали відображають зміст доповідей конференції, у яких викладені нові результати, стан і перспективи досліджень в області фізики напівпровідників за основними напрямками: нові фізичні явища в об'ємі та на поверхні напівпровідників, фізичні явища у низькорозмірних структурах, фізика напівпровідникових приладів, проблемні питання мікро- та наноелектроніки, сучасні фізико-технічні аспекти напівпровідникової сенсорики та оптоелектроніки, надвисокочастотна та терагерцова електроніка, матеріалознавство, технології та діагностика напівпровідникових матеріалів.

У збірці надруковані тези пленарних, запрошених, усних та стендових секційних доповідей. Більша частина відповідних повних доповідей за рекомендацією програмного комітету і редакційної колегії конференції буде опублікована в тематичних випусках наукових журналів: "Український фізичний журнал", "Журнал фізичних досліджень", "Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics", "Функціональні матеріали", "Технология и конструирование в электронной аппаратуре", "Фотоелектроніка", "Сенсорна електроніка і мікросистемні технології".

Видання тез доповідей здійснено з авторських оригіналів, підготовлених до друку Програмним комітетом і редакційною колегією конференції.

Рекомендовано до друку Вченою радою Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України (протокол № 8 від 5 вересня 2018 р.).

**ББК 22.379я431**

**УДК 537.311.322(063)**

Редакційна колегія:

Головний редактор О.Є. Беляєв

Члени редколегії:

В.О. Кочелап

В.Г. Литовченко

О.В. Стронський

С.М. Левицький

В.І. Смоланка

В.М. Міца

**ISBN 978-617-7692-02-6**

© Видавництво ТОВ "Рік-У"  
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
Ужгородський національний університет, 2018

# Low-frequency vibrational mode and thermal anomalies in glassy g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: contribution of As<sub>n</sub>S<sub>m</sub> nanoclusters vibrations influenced by different level connections with surrounding glassy matrix

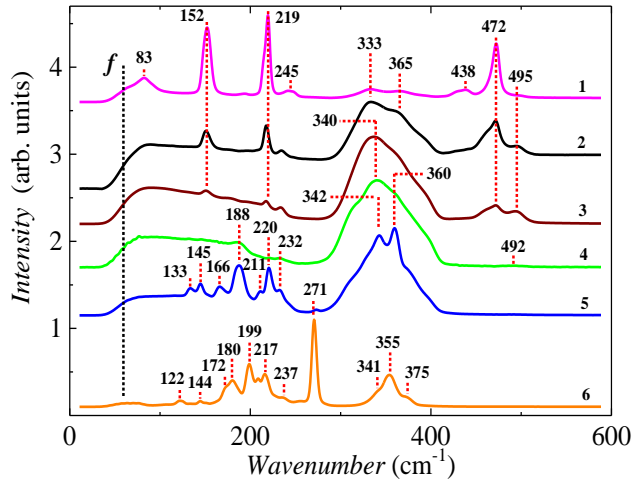
V. Mitsa<sup>1,2</sup>, A. Feher<sup>2</sup>, V. Tkáč<sup>2</sup>, R. Holomb<sup>1,3</sup>, M. Veres<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Uzhhorod National University, Voloshin st. 54, 88000 Uzhhorod, Ukraine

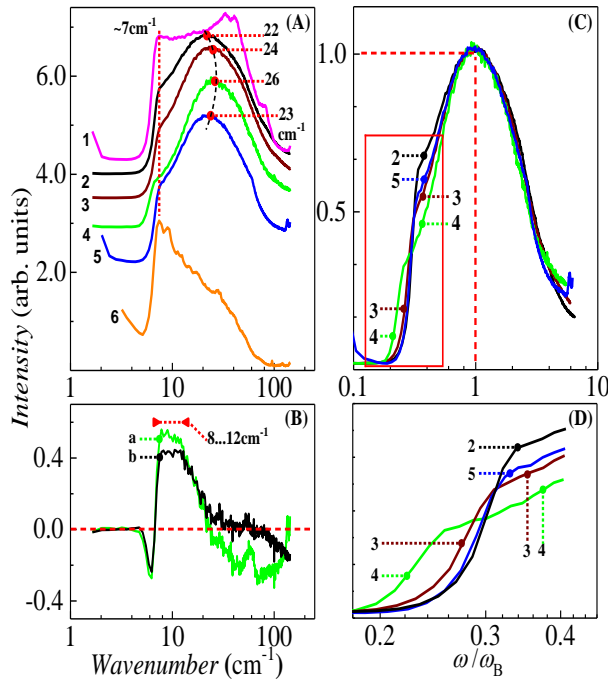
e-mail: v.mitsa@gmail.com

<sup>2</sup> Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Park Angelinum 9, 041 54 Košice, Slovak Republic

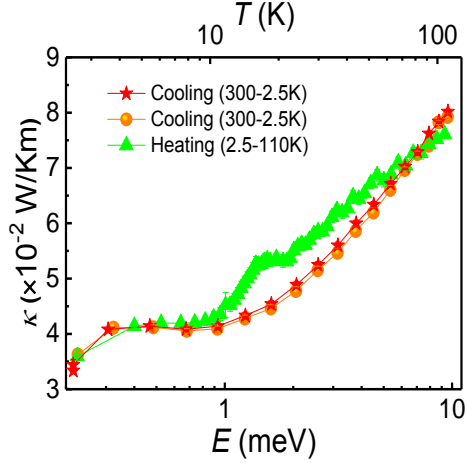
<sup>3</sup> Wigner Research Centre for Physics of the Hungarian Academy of Sciences, Konkoly-Thege Miklós st. 29-33, 1121 Budapest, Hungary



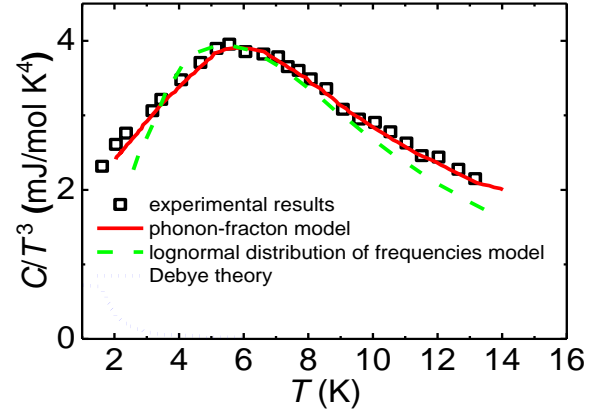
**Fig. 1.** Raman spectra of As<sub>x</sub>S<sub>100-x</sub> samples: (1) As<sub>6</sub>S<sub>94</sub>, (2) As<sub>22</sub>S<sub>78</sub> ( $z = 2,22$ ), (3) As<sub>28.6</sub>S<sub>71.4</sub> ( $z = 2.286$ ), (4) As<sub>40</sub>S<sub>60</sub> ( $z = 2.4$ ), (5) As<sub>45</sub>S<sub>55</sub> ( $z = 2,45$ ) and (6) As<sub>60</sub>S<sub>40</sub>, where  $z$  represents the coordination number



**Fig. 2.** (A) Depolarized room temperature LF Raman spectra of As<sub>x</sub>S<sub>100-x</sub> samples measured with 632.8 nm laser excitation (samples labelling is identical as in Fig. 1.). (B) Differential LF Raman spectra of As<sub>45</sub>S<sub>55</sub> (a) and As<sub>28.6</sub>S<sub>71.4</sub> (b) glasses relative to g-As<sub>40</sub>S<sub>60</sub>. (C) Master curve (normalized to  $\omega_B$ ) of the Boson peak (BP) in the LF Raman spectra of As-S glasses (2-5). (D) Enlarged view of the selected part of BP in the region of very low-frequency tails.



**Fig. 3.** Low temperature thermal conductivity of  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass during cooling (curves 1 and 2) and heating (curve 3) cycles [3].

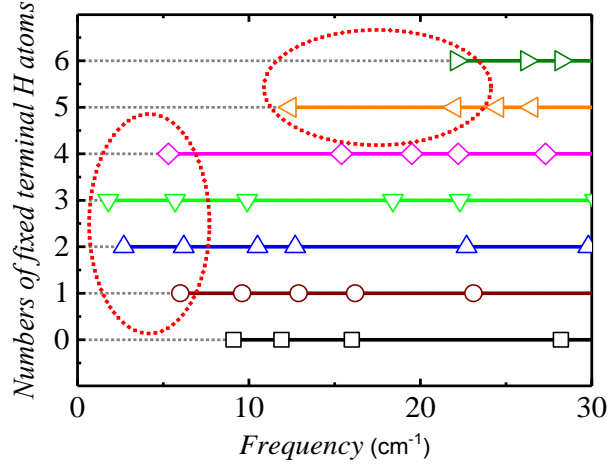


**Fig. 4.** Temperature dependence of the specific heat of  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass plotted as  $C/T^3$ . The lines represent different theoretical models [4].

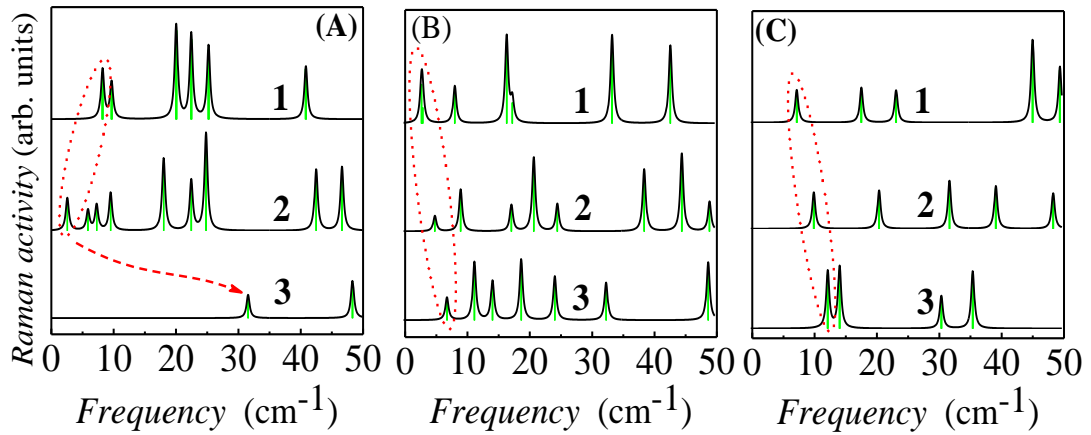
Experimental and theoretical LF spectroscopic studies were performed on binary  $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$  ( $x = 6, 22, 28, 40$ ) glasses and As-S polycrystalline composites (mixtures of glass with polycrystalline material, ( $x = 6, 60$ )). The frequency and intensity of BP changed significantly with increasing cross-linking degree and topological ordering of the network (Fig. 1, Fig. 2A). The elastic modules ( $C_1$ ) of  $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$  glasses depend on mean coordination number ( $z$ ) (not shown here) in the frame of Torpe-Philips model [1]. The BP maxima, like  $C_1(z)$ , showed non-linear composition ( $z$ ) dependence with the maximum at  $26 \text{ cm}^{-1}$  for glass  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  (g- $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $z = 2.4$ ) (Fig. 2A). Deviation from the stoichiometric composition (g- $\text{As}_2\text{S}_3$ ) in  $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$  glass forming region leads to a red shift of the BP position whose maxima are at  $22, 24$  and  $23 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2A) for glasses with  $z = 2.22, 2.286$  and  $2.45$ , respectively.

We also observed pronounced quasi-elastic scattering (QES) in the differential LF spectra (Fig. 2 B). This effect can be seen in the region  $8 - 12 \text{ cm}^{-1}$  (range  $0.9 - 1.5 \text{ meV}$ ) with high frequency tail up to  $20 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.1 \text{ meV}$ ). The low-frequency part of QES below  $8 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.9 \text{ meV}$ ) is masked due to the intense LF modes near the  $7 \text{ cm}^{-1}$  (typical for surface vibrations of microcrystals [2]). Its intensity is proportional to the microcrystal concentration in As-S glassy matrix and demonstrates nanophase inclusion even for g- $\text{As}_2\text{S}_3$  (Fig. 1C). As shown in Fig. 2D, the position of the LF contribution of nanocrystals surface vibrations depends on their size ( $d \sim v/\omega$ , where  $v$  is sound velocity and  $d$  is size [2]). The normalized LF Raman spectra intensity of  $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$  glasses decreases with increasing  $x$  and  $z$  up to  $z = 2.4$  ( $x = 40$ ) (not shown). The broadening of the BP QES component at low frequencies (Fig. 1A, B, C) correlates with the nanometric phase separation in As and S rich glasses  $z = 2.286$  and  $2.45$  (Fig. 2). Previous experimental measurements of the temperature dependence of g- $\text{As}_2\text{S}_3$  thermal conductivity  $\kappa(T)$  revealed a plateau region between 3 and 10 K (Fig. 3). Weakly temperature dependence of thermal conductivity was observed during both cooling and heating of g- $\text{As}_2\text{S}_3$  sample (Fig. 3). The above mentioned temperature range is in the same energy range ( $0.37 - 0.86 \text{ meV}$ ) [3] as the location of QES in sub-meV (Fig. 3). The

temperature dependence of the specific heat  $C_p/T^3$  shows a broad maximum in the same temperature region (Fig. 4) [4].



**Fig. 5.** Frequency dependence of the calculated LF vibrational modes of 12-membered ring (cluster  $As_6S_{6+6/2}$ ). Distribution of LF vibrational modes depends on the number of fixed points (see red ellipses).



**Fig. 6.** Spectral evolution of the calculated LF Raman modes of "free-standing" glass phase branchy  $As_{2+4/3}S_5$  nanocluster. Different models with different cluster fixed geometry: (A) free cluster (1), flexibly fixed by one terminal H group (2), and rigidly fixed by four terminal H groups (3), (B, C) - variations of LF Raman mode frequencies during positions change of two (B, 1-3) and three (C, 1-3) terminal fixations.

First assumption was that nanophase separation of  $As_4S_4$  and  $S_8$  clusters in the  $As_xS_{100-x}$  glassy at  $x=45$  and at  $x=28,6$  respectively (Fig. 1) may leads to the broadening of the Boson peak (Fig. 2B). But this type clusters does not exhibit vibration in the LF region [3]. Dynamics of quasi-local excitations in glasses is responsible for their low temperature properties [5]. Based on this, we included in our calculation the new assumption that nanophase separation leads to the disturbance of glassy matrix and the formation of defects in  $As_nS_m$  ring and chain nanoclusters due to different level connections with surrounding glassy matrix. This approximation simulates the vibrations of a nanocluster rigidly fixed in the structural matrix. The terminal atoms with much higher mass may lead to the BP

creation. For these reasons we assigned to heavy terminal atoms “H” fictive mass of  $10^{20}$  a.u. (like light terminal H atoms in previous calculations [6-8]). It was found that the vibrational mode frequencies for  $\text{As}_6\text{S}_{6+6/2}$  nanoclusters have a U-shaped dependence on the level of interconnection (Fig.5). The frequency shift depends on the number of fixed points (Fig. 5, 6). As the number of fixed points increases from 1 to 4, the LF vibrational mode frequencies shift to lower wavenumbers (Fig. 5). The results show also that the position of LF Raman modes is affected by a flexible fixation of nanoclusters with one terminal “H”.  $\text{As}_{2+4/3}\text{S}_5$  chain clusters group vibrations shift into sub-meV range (Fig. 6). We can look at nanoclusters with more fixed points as heavier objects as the same nanoclusters with less fixed points. As we can expect, the heavier object will have lower vibrational frequencies than the lighter one. The totally rigid structures have the frequency position of calculated low-frequency Raman modes of As-S nanoclusters at  $\sim 22 \text{ cm}^{-1}$  for terminated 12-membering ring. This is in an excellent agreement with the position of BP in the experimental Raman spectra of  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass ( $26 \text{ cm}^{-1}$ ) with the fully connected structural network matrix.

In conclusion, we reported for As-S glassy material:

- we confirmed that intensity of boson peak (BP) of  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass over the Debye level is proportional to the density of states ( $g(\omega)$ ) by the rule of  $g(\omega)/\omega^2$  (in this approximation of the light-vibration-coupling factor  $C(\omega) \sim \omega$  in reduced spectra at  $\omega > 12 \text{ cm}^{-1}$ );
- quasi-elastic scattering (QES) component was observed in the low-frequency part of BP. QES intensity depends on level of connectivity;
- peaks from the surface vibrations of the microcrystals are located far below the BP maximum and overlap with the QES component;
- calculated LF vibrations of main building blocks of  $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$  glasses in the chain and ring-like  $\text{As}_n\text{S}_m$  nanoclusters which are flexibly fixed by one terminal heavy “H” ( $\text{As}_{2+4/3}\text{S}_5$ ) and by up to four terminal “H” ( $\text{As}_6\text{S}_{6+6/2}$  rings) are located in the same energy range as a plateau in  $\kappa(T)$  and maximum in  $C_p/T^3(T)$ . LF vibrations contribute to the formation of quasi-elastic relaxation and their position is in the central parts of the low-frequency BP.

### Acknowledgements

V. M. would like to thanks for help and support within SAIA program. A.F. and V.T. gratefully acknowledge the support within the project APVV-0073-14.

### References:

1. M. Thorpe, J. J. Cai, Non-Cryst. Sol. **114**, 19 (1989).
  2. V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, A. P. Sokolov, V. G. Dodonov, Solid State Commun. **67**, 725 (1988).
  3. V. Mitsa, A. Feher, S. Petretsky, R. Holomb, V. Tkac, P. Ihnatolia, A. Laver, Nanoscale Res. Lett. **12**, 345 (2017).
  4. A. Feher, I. M. Yurkin, L. I. Deich, M. Orendáč, I. D. Turyanitsa, Physica B **194-196**, 395 (1994).
  5. M. I. Klinger, Theoretical and Mathematical Physics **154**, 64 (2008).
  6. R. Holomb, M. Veres, V. Mitsa, J. Optoelect. Adv. Mat. **11**, 917 (2009).
  7. R. Holomb, V. Mitsa Solid State Commun. **129**, 655 (2004).
- R. Holomb, V. Mitsa, P. Johansson, M. Veres, Phys. Status Solidi C **7**, 885, (2010).