

КР СПЕКТРИ ПЛІВОК As-Se ТА КОЛИВНІ СПЕКТРИ КЛАСТЕРІВ As-Se.

Н.І. МАТЕЛІШКО

Ужгородський Національний Університет 88000 Ужгород, вул. Волошина, 32

Кафедра твердотільної електроніки mitsa@univ.uzhgorod.ua

Межа даної роботи - структурні дослідження плівок As-Se. Для виконання даного завдання розглянуті спектри комбінаційного розсіювання плівок різних складів та співставлені з обчисленими коливними спектрами кластерів As_nSe_m $n=2, 4, 6$; $m=5, 6, 9$. Частоти коливань кластерів розраховані методом *ab initio*. Зроблено висновок, що дані кластери можуть відігравати важливу роль в структурі плівок As-Se.

Вступ

Некристалічні напівпровідники (НН) успішно використовуються для захисних та відбиваючих покриттів [1]. Однак ближній порядок плівок, одержаних термонапиленням, суттєво відрізняється від ближнього порядку об'ємних стекол [2]. Інформацію про

ближній порядок в плівках можна отримати на основі аналізу КР спектрів. Мета даної роботи полягає в дослідженні і структурній інтерпретації КР спектрів плівок As-Se, порівняння коливного спектру плівок і кластерів As_nSe_m $n=2, 4, 6$; $m=5, 6, 9$.

Методика експерименту

Досліджені плівки були отримані методом дискретного напилення порошку скла. Температури випаровувача були 773 і 873 К. Швидкість осадження змінювалася від 20 до 50 Å/с.

Товщина плівок складала 500-600 нм. КР спектри вимірювались спектро-метром ДФС-24, роздільна здатність 2 cm^{-1} . В якості джерела збудження використовувався крипто-новий лазер з довжиною хвилі 752.8 нм.

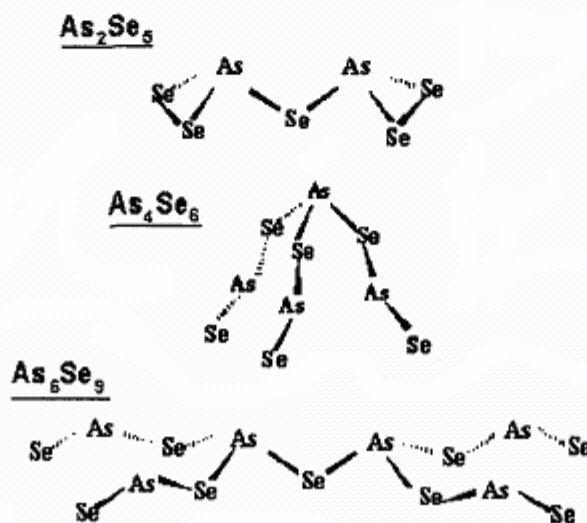


Рис. 1. Геометрія розташування кластерів As-Se

Обчислення коливного спектру кластерів проводились за допомогою програмного пакету Gaussian 94 [3]. Використовувався метод Хартрі-Фока з

базовим набором LANL2DZ (Los Alamos ECP plus DZ).

Результатом оптимізації геометрії кластерів є слідуючі симетрії: C_8 для As_2Se_5 і As_6Se_9 , C_{3v} для As_4Se_6 (рис. 1).

Результати та їх обговорення

В КР спектрах плівок складу $As_{40}Se_{60}$ (рис. 2), дискретно напилених при $T_{вип.}=773$ К, чітко спостерігається широкий максимум при 230 см^{-1} . Така ж смуга є найбільш інтенсивною в КР спектрі скла $As_{40}Se_{60}$ [2]. Оскільки смуги такої ж частоти проявляються в спектрах чистого Se і As, то важко однозначно співвіднести цю смугу з коливаннями певних структурних елементів. Однак, спостерігається добре

узгодження теоретичних розрахунків спектрів кластерів As_2Se_5 , As_4Se_6 та As_6Se_9 (Таб. 1) з положенням смуги при 230 см^{-1} . Обчислення виявляють найбільше густину ліній коливань даних кластерів саме в області $200\text{-}250\text{ см}^{-1}$. Отже, поряд з існуванням вільних селену та миш'яку, можлива присутність кластерів, особливо розгалужених - As_6Se_9 . Про утворення в плівці $As_{40}Se_{60}$ зв'язків As-Se, характерних для склоподібного As_2Se_3 вказують рентгенофотоелектронні спектри [4].

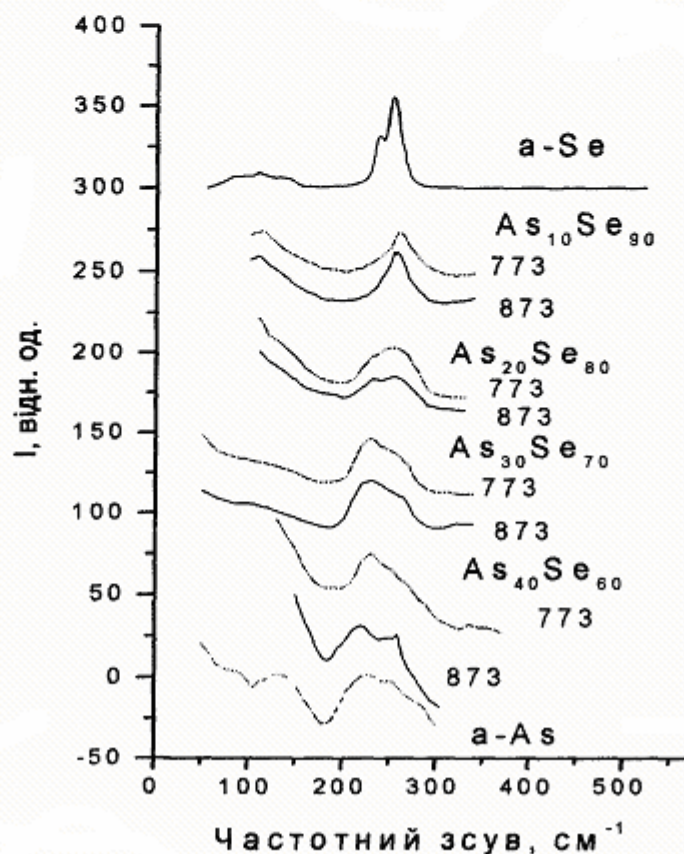


Рисунок 2. КР спектри плівок системи As-Se та спектри a-As та Se (для порівняння).

Таблиця 1. Теоретичні частоти коливань кластерів.

As_2Se_5	As_4Se_6	As_6Se_9
Частотний зсув, cm^{-1}	Частотний зсув, cm^{-1}	Частотний зсув, cm^{-1}
98,4	113,37	100,29
99,9	113,38	111,7
200,0	161,4	115,9
202,4	212,43	151,06
214,6	236,28	151,7
221,0	236,38	220,15
248,5	255,85	224,47
257,1	255,92	234,05
301,7	259,29	235,6
305,4	366,23	245,5
	366,24	250,7
	368,3	256,3
		259,0
		260,1
		266,0
		366,8
		367,1
		368,0
		369,0

Для плівок складу $As_{30}Se_{70}$ поряд з піком при 230 см^{-1} наявне плече при 258 см^{-1} . При подальшому збільшенні вмісту селену (склад $As_{20}Se_{80}$, $T_{вип}=773\text{ К}$) відбувається перерозподіл частот і КР спектр плівки вже містить максимум при 258 см^{-1} і плече при 230 см^{-1} . КР спектр плівки $As_{10}Se_{90}$ найбільш подібний до спектру $\alpha\text{-Se}$, тобто містить інтенсивну смугу з невеликою напівшириною при 258 см^{-1} . Менша напівширина смуги при 258 см^{-1} плівки, напиленої при 873 К , свідчить про збільшення долі елементарного селену і зменшення кільцевих фрагментів. Про це свідчить положення і інтенсивність смуги в області 115 см^{-1} . Ця смуга спостерігається в КР спектрах склоподібного і моноклінного селену, де вміст селенових кілець і їх фрагментів є значний [5].

Зміна температури випаровувача найбільш істотно вплинула на спектр плівки $As_{40}Se_{60}$. Спектр плівки даного складу, дискретно напиленої при 873 К , містить два максимуми при 226 і 258 см^{-1} . Так як остання смуга по частотному положенню співпадає з максимумом коливань ланцюжків селену Se_n , то логічно допустити, що із збільшенням температури випаровувача збільшується дисоціація структурних одиниць $AsSe_{3/2}$ на елементарні складові. Очевидно, при вищій температурі напилення збільшується розклад вихідного скла на елементарні компоненти.

Таким чином, використання теоретичного розрахунку коливного спектру кластерів в поєднанні з експериментальними даними поглиблює відомості про структуру плівок при варіації умов одержання.

1. A.Stronski, M.Vlcek, A.Sklenar., Photoinduced structural changes in $As_{100-x}S_x$ layers. //Semiconductor Physics, Quantum

Electronics & Optoelectronics. 3 (2000). 394-399.

2. M.Vlcek, A.Stronski, A.Sklenar, T.Wagner, S.O.Kasap. Structure and

imaging properties of $As_{40}S_{60-x}Se_x$ glasses //Journal of Non-Cryst. Solids 266-269 (2000) 964-968.

3. Gaussian 94, Revision B.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V.

4. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S.

Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

5. Мица В.М. Колебательные спектры и структурные корреляции в бескислородных стеклообразных сплавах Киев. УМК ВО 1992 с. 55.

6. А.И.Попов, Н.И.Михалев. Атомная структура некристаллических полупроводников. Изд. МЭИ, 1992 с.96.

RAMAN SPECTRA OF As-Se FILMS AND VIBRATION SPECTRA OF As-Se CLUSTERS

N.I. MATELESHKO

Uzhgorod State University, 32 Voloshyn Str., Uzhgorod 294000, Ukraine, e-mail:

mitsa@univ.uzhgorod.ua

The aim of this work is structural investigations of As-Se films. In the frame of this task the Raman spectra of films of different compositions were viewed and compared with calculated vibration spectra of As_nSe_m ($n=2, 4, 6; m=5, 6, 9$) clusters. The vibration frequencies were calculated by ab initio method. It was concluded that possibly these clusters are important in the structure of arsenic selenide films.