

РЕЗОНАНСНІ СПЕКТРИ КР СТЕКОЛ СИСТЕМИ As-S ТА ЧАСТОТНІ СПЕКТРИ КЛАСТЕРІВ As_nS_m , РОЗРАХОВАНІ МЕТОДОМ “AB INITIO”

Р.М. Голомб, В.М. Міца

Ужгородський Національний Університет, вул. Волошина 32, Ужгород 88000, Україна,
e-mail: mitsa@univ.uzhgorod.ua

Приведені резонансні спектри КР світла стеклої системи As-S, зняті при $\lambda_{36}=488$ і 785 нм. В поєднанні з експериментальними дослідженнями проведені квантово-механічні розрахунки КР спектрів кластерів As_nS_m . Використані методи Хартрі-Фока (HF) і функціоналу густини (DFT).

Виявлено наявність в матриці структури склоподібного с- As_2S_3 структурних одиниць (с. о.) $AsS_{3/2}$, $As_{3/3}$, $As_2S_{4/2}$. Модельний фрагмент кластеру, в якому реалізується S-S зв'язок був взятий до уваги. В стеклах As_xS_{1-x} , збагачених сіркою виявлено мікрівключення деформованих пірамідальних с. о. AsS_3 та кластерів As_2S_5 .

Ключові слова: халькогенідні стекла, As_2S_3 , атомна структура, комбінаційне розсіювання, резонансне комбінаційне розсіювання, кластери, «ab initio» розрахунки

I. Вступ

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) вже знайшли практичне застосування в якості оптичних елементів, прозорих в ІЧ області спектру, пасивних елементах хвилеводних структур, інтерференційних покриттях і шарах для багаторазового реверсивного оптичного запису інформації [1-6]. Важливу роль в забезпеченні стабільних властивостей ХСН відіграє їх структура [1,5].

Серед різноманітних методів вивчення структури склоподібних систем найбільш інформативними є методи коливальної спектроскопії, що включають в себе інфрачервону (ІЧ) та спектроскопії комбінаційного розсіювання (СКР) світла [1,3-5]. Застосування цих методів безпосередньо пов'язане з атомною структурою стеклої і несе інформацію як про структуру ближнього порядку, так і про структурні кореляції за межами 1-ї координаційної сфери (т. з. середній порядок).

Довгий час інтерпретація експериментальних КР та ІЧ спектрів стеклої проводилась з використанням порівнянь з спектрами відповідних кристалів, порошоків або розплавів. Серед

багатьох моделей щодо пояснення будови скла особливе місце займають кластерні моделі, в яких передбачається наявність фрагментів кристалічної ґратки у структурі скла. Сучасні теоретичні методи та їх програмна реалізація дають можливість досліджувати з перших принципів багато фізичних характеристик кластерів, в тому числі і розраховувати їх ІЧ та СКР світла [7,8].

Метою даної роботи було експериментальне дослідження та аналіз резонансних спектрів КР світла стеклої системи As-S в поєднанні з даними квантово-механічних розрахунків частотних спектрів кластерів As_nS_m .

II. Методика експериментальних та теоретичних досліджень

Дослідження комбінаційного розсіювання світла (КРС) в стеклах системи As-S та кристалічному (к) As_2S_3 проводилось за допомогою КР micro-Raman RENISHAW SYSTEM 1000 з камерою детектування CCD (Charge Coupling Device). Для збудження КР сигналу використовувались два лазерні випромінювачі: 1) Spectra Physics Model 168 (Ar) з довжиною хвилі випромінювання 488 нм. і вихідною

потужністю 1 Вт; 2) діодний лазер з довжиною хвилі випромінювання 785 нм. і вихідною потужністю 25 мВт. Спектри зняті методом зворотнього розсіювання. При опромінюванні зразків лазерними джерелами світла потужність світла на зразку обмежувалася спеціальними фільтрами для уникнення фотоструктурних перетворень. Методика синтезу зразків описана в [5].

Енергія збудження КР сигналу була більшою $h\nu \geq E_0$ (E_0 – ширина псевдозабороненої зони) і $h\nu < E_0$

Теоретичні розрахунки частотних спектрів кластерів As_nS_m проводились методом “ab initio” (з перших принципів) з використанням пакету квантово-хімічних програм Gamess (US) [7]. Обірвані зв’язки на атомах насичувались фіктивними атомами Н. На пошук оптимальної геометрії кластерів не накладалось обмежень по симетрії, основною вимогою було досягнення мінімуму повної енергії та стабільності кластеру. Для розрахунків використовувався як метод Хартрі-Фока (HF), так і метод функціоналу густини (DFT). Використовувався базисний набір 6-31G(d) та Штутгартський базис з псевдопотенціалом. В Штутгартський базис були включені поляризаційні d-функції з стандартного попловського базису 6-31G [8]. Після розрахунків частотних спектрів кластерів, які були насичені воднем проводилася “очистка” спектру від впливу водню.

III. Експериментальні дані

На рис. 1, 2 представлені експериментальні спектри КР світла стекол системи As-S різного складу (с- As_6S_{94} , с- $As_{40}S_{60}$, с- $As_{45}S_{55}$), зняті при двох різних довжинах хвиль лазерного збудження: $\lambda_{36}=785$ і 488 нм. ($E_{36}=1,58$ і 2,54 еВ відповідно). Видно, що спектри однакових складів, зняті при різних λ_{36} , мають відмінності (див. рис. 1 і рис. 2). Ці відмінності полягають в появі додаткових смуг, уширенні і зростанні інтенсивності певних смуг в КР спектрах стекол всіх складів, збуджених з меншою

довжиною хвилі лазера. Як було виявлено в [9] при збудженні КР сигналу з $h\nu < E_0$ це пов’язано з резонансними ефектами при таких енергіях збудження. Більш детальніше це буде розглянуто при обговоренні результатів. Крім ефектів пов’язаних з резонансом, в спектрах КРС всіх стекол с- As_xS_{1-x} , знятих при енергії збудження $E=2,54$ еВ було виявлено інтенсивне двофотонне розсіювання в області біля 680 см^{-1} при $\lambda_{36}=488$ нм., тоді як при $\lambda_{36}=785$ нм. його інтенсивність незначна.

Як і в попередніх спектроскопічних дослідженнях [5,10,11] при енергії збудження меншій за ширину псевдозабороненої зони $(h\nu)_{36} < E_0$, в КР спектрі с- As_6S_{94} найбільш інтенсивні смуги при 217 і 472 см^{-1} можуть бути ідентифіковані як внутрішньо-молекулярні коливання атомів сірки S_8 . Смугою при 435 см^{-1} відносять до коливань сірки у формі S_n . Слабоінтенсивна смуга при 333 см^{-1} по частотному положенню близька до коливань вільних пірамідальних с. о. $AsS_{3/2}$, $\nu_1(A)=349 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Інтенсивні валентні коливання зв’язків As-S, типові для коливань атомів у вільній молекулі As_4S_4 при 363 і 179 см^{-1} (табл. 1, рис. 3) по положенню і інтенсивності близькі до спостережуваного в спектрі КРС скла $As_{40}S_{60}$ перегину при 360 см^{-1} і смуги при 189 см^{-1} . Останні проявляються і в спектрі КРС β - As_4S_4 [12]. Основною в КРС спектрі с- $As_{40}S_{60}$ є складна смуга з максимумом при 340 см^{-1} . В КРС спектрі с- $As_{45}S_{55}$ чітко проявляється смуга при 358 см^{-1} і всі інші смуги при 188, 219, 341 см^{-1} , характерні для коливань атомів в розплаві As_4S_4 . В КР спектрі с- $As_{45}S_{55}$ проявляється також слабоінтенсивна смуга при 271 см^{-1} , характерна для коливань атомів в молекулі As_4S_3 (табл. 1). Спільною особливістю КРС спектрів складів $As_{40}S_{60}$ і $As_{45}S_{55}$ є наявність смуги при 231 см^{-1} , яка є типовою в коливальному спектрі α -As і для коливань As-As у вільній молекулі As_4S_4 (табл. 1). Інтенсивності КР активних коливань

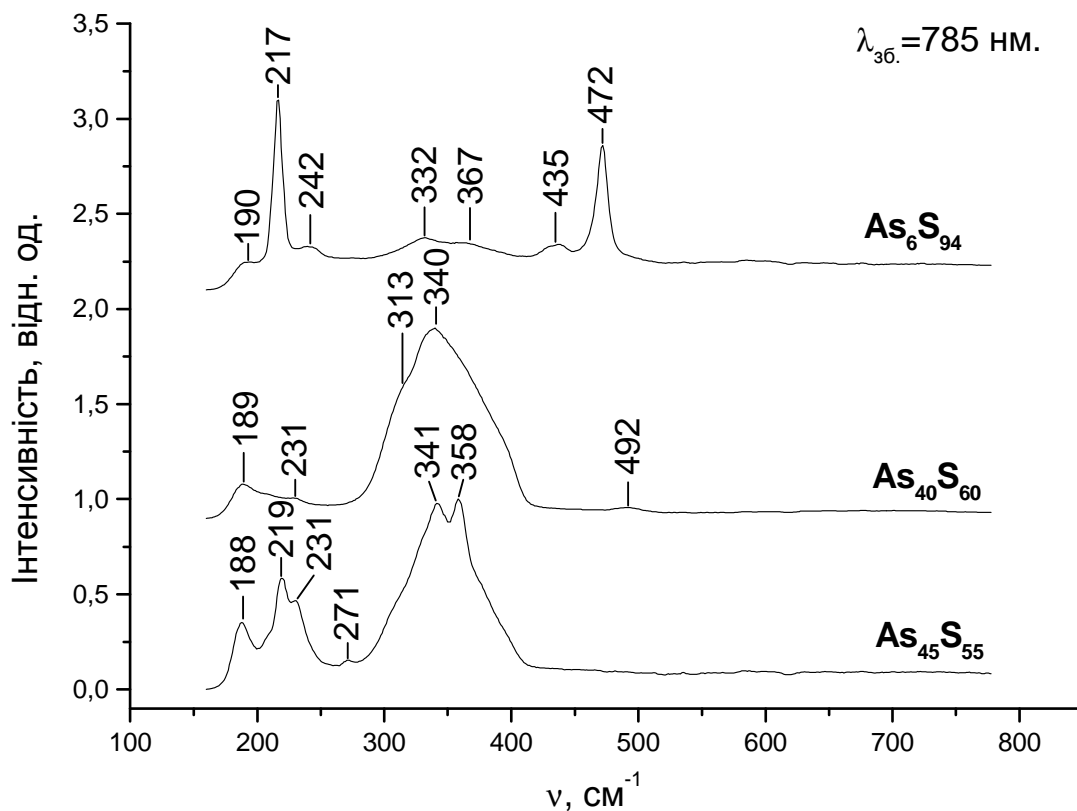


Рис. 1. КРС спектри стекол системи As_6S_{94} , $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$, знятих при $\lambda_{36} = 785 \text{ nm}$. Склади стекол вказані на рисунку.

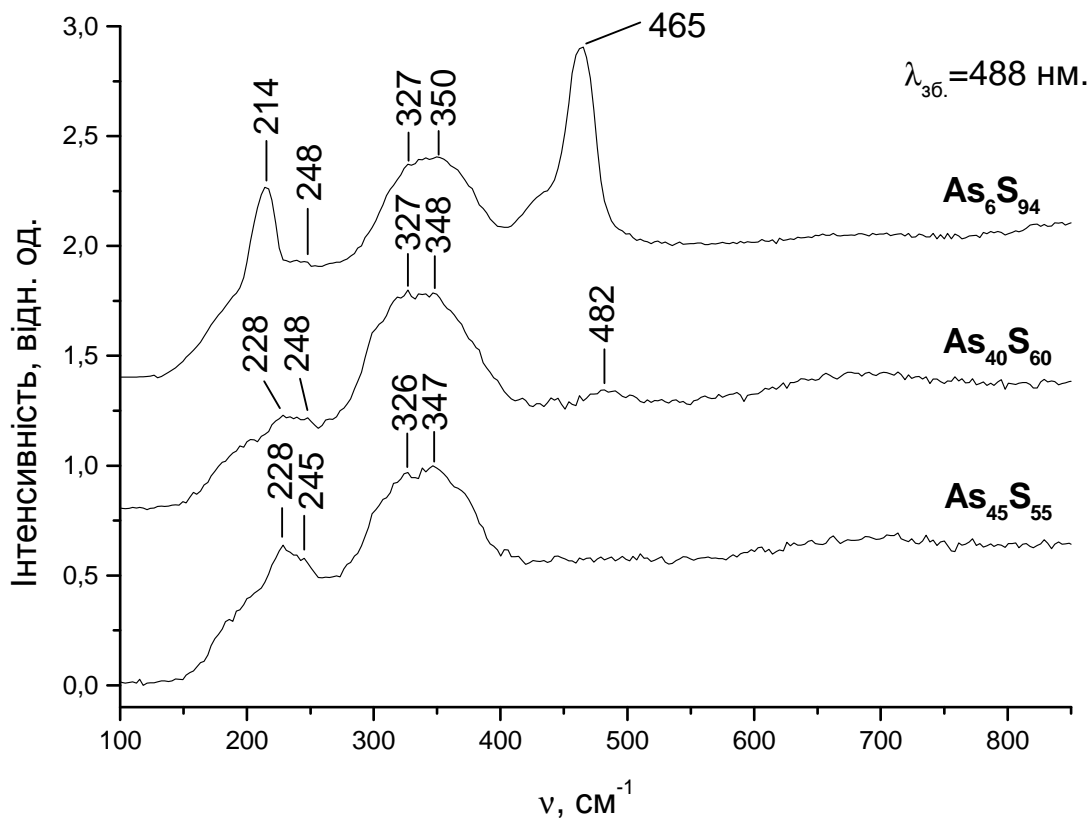


Рис. 2. КРС спектри стекол системи As_6S_{94} , $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$, знятих при $\lambda_{36} = 488 \text{ nm}$.

кластерів і їх частотне положення представлено на рис. 3.

IV. Обговорення результатів

Обговорення результатів спектроскопічних досліджень стекол As_xS_{1-x} почнемо з посилань на основні існуючі теоретичні моделі структуроутворення в халькогенідних стеклах. На даний час основними вважають дві альтернативні моделі: 1) модель рівноймовірного утворення хімічних зв'язків у стеклах; 2) модель утворення хімічно упорядкованої фази (ХУФ) [1-3,5].

Згідно першої моделі утворення хімічних зв'язків в стеклах повинно носити хаотичний характер. Тому в рамках 1-ї моделі при формуванні зв'язків рівноймовірно утворюються як гомополярні (As-As, S-S) так і гетерополярні (As-S) зв'язки. Згідно [13], за рахунок переважної взаємодії сірки з миш'яком в склі повинні утворюватися переважно с. о. $AsS_{3/2}$. Дійсно, починаючи з роботи [14] зміну інтенсивності смуги КРС спектру при 340 см^{-1} , яку зв'язують з коливаннями $\nu_1(A)$ піраміди AsS_3 , пов'язують з ростом вмісту миш'яку в стеклах As_xS_{100-x} до $x=40$. Тому більшість авторів при описі структури стекол As_xS_{100-x} віддають перевагу моделі ХУФ. Однак виміри КРС спектрів (рис. 1) показують, що положення максимуму біля 340 см^{-1} і напівширина смуги змінюються з ростом x , навіть при збудженні КРС спектру однією і тією ж лінією збудження (рис. 1). Так, при збудженні КРС спектру фотонами з $h\nu_{36} < E_0$, максимум характерний для коливань валентних зв'язків As-S спостерігається при 333 см^{-1} (рис.1), що узгоджується з спектроскопічними даними, приведеними в [10]. Вважають що при $x \leq 10$ ат. % As в стеклах формуються пірамідальні с. о. AsS_3 , дисперговані по матриці структури скла [15]. Проведені нами квантово-механічні розрахунки коливального спектру вільної піраміди AsS_3 , показали (табл. 1), що інтенсивна

мода симетричних коливань в AsS_3 локалізована при 349 см^{-1} , тоді як частота антисиметричних коливань – при 329 см^{-1} . В наших розрахунках середнє значення кута S-As-S при вершині піраміди AsS_3 складає $97,43^\circ$, довжина зв'язку $d_{As-S}=2.32\text{ \AA}$. Одержане нами значення кута α при вершині піраміди більше на $0,2^\circ$, в порівнянні з даними приведеними в [14], а значення віддалі As-S більше на $0,4\text{ \AA}$, ніж в кристалах As_2S_3 . Розраховане нами значення частоти коливань $\nu_1(A)$ на 5 см^{-1} зсунуто у високочастотну область у порівнянні з розрахунками $\nu_1(A)$ в молекулярному наближенні [14] і на 8 см^{-1} з експериментальним положенням максимуму (рис. 1), що знаходиться в межах похибки методу DFT. Положення частоти коливань $\nu_1(A)=333\text{ см}^{-1}$ піраміди AsS_3 в КРС спектрі скла As_6S_{94} можна зв'язати з деформацією вільної піраміди, що диспергована в матрицю сірки. Вплив кута α при вершині піраміди AsS_3 на зміну частоти коливань $\nu_1(A)$ детально проаналізовано в [15]. Смуга в КРС спектрі c- As_6S_{94} при 365 см^{-1} по своєму частотному положенню близька до найбільш інтенсивної лінії валентних коливань зв'язків As-S при 368 см^{-1} у відкритому лінійному кластері As_2S_5 , збагаченому сіркою (див. табл. 1). Тому смугу з максимумом при 365 см^{-1} в КРС спектрі c- As_6S_{94} логічно зв'язати з коливаннями зв'язків As-S у кластерах збагачених сіркою. Серія наступних високочастотних коливань кластеру As_2S_5 в інтервалі $376-391\text{ см}^{-1}$ мабуть і приводить до високочастотного уширення смуги з максимумом при 365 см^{-1} в експериментальному КРС спектрі c- As_6S_{94} (рис. 1), знятому при $\lambda_{36}=785\text{ нм}$. Деякі автори [10,16] прогнозували утворення S-S зв'язків в As-S-S-As між пірамідами, однак чіткого віднесення смуг S-S в КР спектрах стекол As_xS_{1-x} до зв'язків S-S до даного часу не проведено. Розрахунок частотного спектру кластеру As_2S_6 , що містить гомополярні зв'язки S-S між пірамідами AsS_3 показав (табл. 1), що при 490 см^{-1} проявляється

інтенсивна коливна мода (рис. 3). Однак в КРС спектрі скла As_6S_{94} спостерігається тільки затягування високочастотної частини смуги при 472 cm^{-1} в цю область частот. При зменшенні вмісту сірки у формі S_8 в

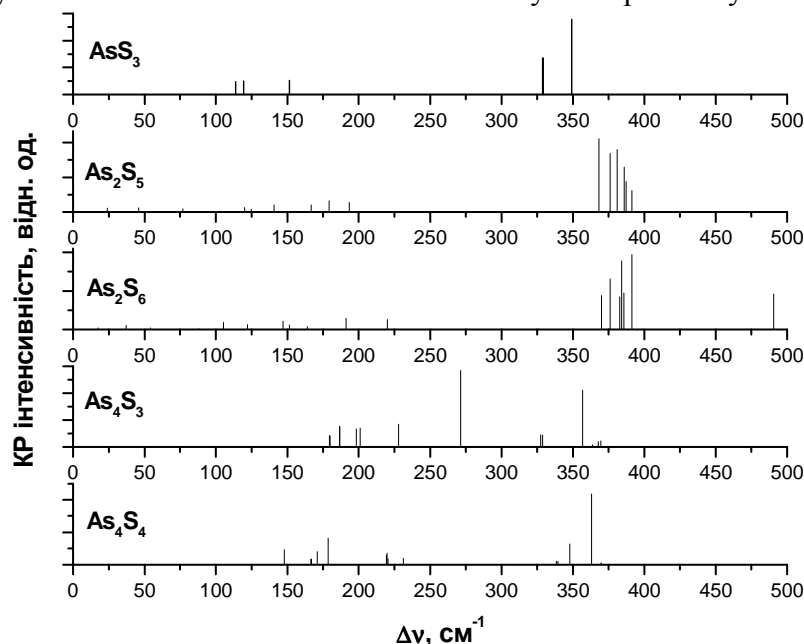


Рис. 3. Частотні спектри кластерів AsS_3 , As_2S_5 , As_2S_6 , As_4S_3 , As_4S_4 , розраховані методом “ab initio” з використанням різних методів.

Таблиця 1. КРС активні моди різних кластерів, розраховані методами Хартрі-Фока (HF) і функціоналу густини (DFT).

Кластер	AsS_3	As_2S_5	As_2S_6	As_4S_3	As_4S_4
Метод	DFT/BLYP	HF	HF	DFT/ B3LYP	DFT+HF/ B3LYP
Базис	Stuttgart RLC ECP (nd=1)	6-31G nd=1	6-31G nd=1	Stuttgart RLC ECP (nd=1)	Stuttgart RLC ECP (nd=1)
Розраховані КР активні коливання (в дужках вказана їх інтенсивність)	113,9 (м) 119,3 (м) 151,5 (м) 328,7 (с) 329,2 (с) 349,0 (і)	24,1(м) 45,9 (м) 76,9 (м) 120,2 (м) 124,8 (м) 140,9 (м) 166,7 (м) 179,4 (м) 193,3 (м) 368,2 (і) 376,1 (і) 381,0 (і) 385,9 (і) 387,3 (с) 391,3 (с)	17,7 (м) 37,2 (м) 54,4 (м) 88,1 (м) 105,2 (м) 122,2 (м) 147,0 (м) 151,5 (м) 164,1 (м) 191,1 (м) 220,0 (м) 370,1 (с) 376,2 (і) 382,8 (с) 384,3 (і) 385,6 (с) 391,2 (і) 490,7 (с)	125,1 (м) 179,7 (м) 179,9 (м) 186,7 (с) 186,7 (с) 198,3 (с) 201,1 (с) 227,9 (с) 271,2 (і) 327,4 (м) 328,8 (м) 356,8 (і) 363,8 (м) 367,8 (м) 369,4 (м)	109,1 (м) 147,9 (с) 166,4 (м) 167,2 (м) 171,1 (м) 178,5 (с) 219,4 (м) 219,8 (м) 220,6 (м) 231,2 (м) 309,2 (м) 338,5 (м) 339,7 (м) 347,9 (с) 363,0 (і) 367,9 (м) 369,4 (м) 369,6 (м)

Позначення: і – інтенсивна; с – середньо інтенсивна; м – малоінтенсивна моди.

матриці структури стекел As_xS_{1-x} (характеристичні частоти 217 і 472 cm^{-1}), в КРС спектрі стекел As_6S_{94} чітко проявляється смуга при 490 cm^{-1} . Її інтенсивність падає при збільшенні x до $x=40$ ат. % As в стеклах As_xS_{1-x} (рис. 1).

З експериментальних даних, приведених вище, нами виявлені гомополярні зв'язки S-S, що в моделі ХУФ не передбачаються. Наявність надлишкових зв'язків S-S у стехіометричному $c-As_2S_3$ повинна вести до утворення і гомополярних зв'язків As-As. Дійсно, в КРС спектрі $c-As_2S_3$ проявляється слабоінтенсивна смуга при 231 cm^{-1} , частотне положення якої близьке до положення інтенсивної смуги в КР спектрі $\alpha-As$. Однак слід зауважити, що в розрахованому частотному спектрі вільної молекули As_4S_4 за серією ліній (які відповідають валентним коливанням зв'язків As-S і по кількості рівні числу зв'язків As-S в молекулі As_4S_4) слідує ліній при 231 cm^{-1} та три лінії в околі 220 cm^{-1} , які можна віднести до коливань As-As в молекулі As_4S_4 .

При зміні складу в стеклах $c-As_xS_{100-x}$ в КРС спектрі з ростом x помітно збільшується інтенсивність смуги біля 190 cm^{-1} . Якщо при $x=6$ ця смуга накладається на коливання атомів сірки і є слабо вираженою, то при $x=40, 45$ вона вже чітко проявляється в КР спектрі. Для $x=45$ ця смуга виникає разом із смугами при 219, 341 і 358 cm^{-1} , характеристичними для розплаву As_4S_4 [12]. Розрахунки частотного спектру та КРС інтенсивностей для молекули As_4S_4 , які приведені в табл.1 вказують на добре узгодження розрахованого частотного спектру вільної молекули As_4S_4 і експериментального спектру $c-As_2S_3$ (рис. 1). В частотному спектрі вільної "молекули" найбільш інтенсивна КРС активна мода спостерігається при 355 cm^{-1} , тоді як в експериментальних КРС спектрах As_4S_4 , $\beta-As_4S_4$ ця мода спостерігається біля 360 cm^{-1} . Однак в КРС спектрі кристалу $\alpha-As_4S_4$ локалізація основних коливальних мод і відносні

інтенсивності вільної молекули As_4S_4 (рис.3, табл. 1) відмінно узгоджуються. Положення основних максимумів в КРС спектрі $c-As_4S_4$ подібне до основних смуг розплаву As_4S_4 при 300° С.

Недавні дослідження КР спектрів стекел As_2S_3 , синтезованих в різних режимах свідчать про утворення в склоподібному $c-As_2S_3$ кластерів As_4S_4 [17]. В [18] пропонувалася модель, згідно якої матрицю структури скла можна розглядати як сукупність кластерів, що являють собою фрагменти всіх відомих в системі кристалів. Так в системі As-S відомі молекулярні кристали As_2S_3 , As_4S_3 та α - і $\beta-As_4S_4$. Суттєва відмінність в коливних спектрах двох останніх описана в [12].

При збудженні КРС в $c-As_2S_3$ лазером з довжиною хвилі 488 нм., енергія якої близька до ширини оптичної забороненої зони E_0 , в КРС спектрі відбуваються резонансні ефекти, пов'язані з переходами із збудженого електронного стану [9]. Наслідком цього є зростання ліній відповідних переходів. Вважають, що гомополярні зв'язки As-As мають стани з різницею енергій $\sim 2,4$ eВ і за рахунок резонансу їх можна виявляти в КР спектрі стекел As_xS_{100-x} .

Як вже згадувалося вище, згідно теоретичним представленням [13], структурна сітка ідеального хімічно впорядкованого $c-As_2S_3$, аналогічно як і $\kappa-As_2S_3$, не повинна містити гомополярних (неправильних) зв'язків. Реальне скло $c-As_2S_3$, одержане гартуванням розплаву від 600° С, містить гомополярні зв'язки, які були виявлені в [5,19]. Концентрація таких зв'язків порівняно невелика і складає 1-3 мол.%. Згідно [9] гомополярні зв'язки визначають механізм підзонних фотоіндукованих явищ з одного боку, а з другого ймовірно роблять свій вклад в хвості слабкого поглинання. Відомо, що навіть в надзвичайно очищених сплавах стекел, хвості все ж таки залишаються і складають проблему при застосуванні

стекло для виготовлення волокон, прозорих в ІЧ області спектру [1-5].

На рис. 1 і 2 представлені КРС спектри $c\text{-As}_2\text{S}_3$, зняті при двох різних довжинах хвиль лазерного збудження: 488 і 785 нм. відповідно. Порівняння цих спектрів дає можливість виявити відмінності, які виникають при збудженні КР різними енергіями. Вони наступні:

- 1) змінюється ширина смуг та їх положення;
- 2) помітно змінюється інтенсивність певних смуг (резонансне підсилення КР);
- 3) в спектрах знятих при $\lambda_{36}=488$ нм. ($E_{36}=2,57$ еВ) помітно проявляється двофотонне розсіювання.

Зміна положення і ширини смуг в спектрах КРС пористого кремнію, знятих при різних енергіях аналізувалась в [20]. Форма ліній і їх зміщення можуть бути пов'язані з розмірами кристалітів в стандартній моделі фононної заборони [1]. Експериментально показано [20], зміна довжини хвилі лазерного збудження КРС сигналу сильно впливає на форму КРС лінії і її положення. Уширення КРС піку при коротших довжинах збудження пов'язується із зростанням взаємодії випромінювання з с. о. малих розмірів [20]. Це спричиняє зміни в резонансній області КРС спектру, коли зміщення електронної енергії може відбутися із-за ефекту квантової заборони.

У випадку аморфних і склоподібних матеріалів правила відбору вже порушені, тобто всі моди можуть бути КР активними. Збільшення ширини смуг і зміну їх положення в нашому випадку також можна пов'язати із більшою чутливістю до малих фрагментів (кластерів) при короткохвильовому збудженні. Внаслідок цього в спектрі, знятому при більших енергіях збудження, проявляються смуги, характерні для маленьких кластерів, наявних в матриці структури скла, які не проявлялись і/або мало проявлялись в спектрах, знятих при більших довжинах хвиль збудження КРС сигналу. Суттєву роль тут відіграють

ефекти резонансного підсилення КРС за рахунок електронної підсистеми.

Вже відмічалось, що спостережувану смугу в КРС спектрі скла $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ при 231 см^{-1} пов'язують з наявністю в матриці структури скла зв'язків As-As [5,9,19]. При збудженні КРС спектру з $\lambda_{36}=488$ нм. інтенсивність цієї смуги помітно зростає. Таке резонансне підсилення зв'язане з резонансним ефектом електронної підсистеми молекул з As-As зв'язком [9]. Такого типу зв'язки (As-As) реалізується в молекулах As_4S_4 та As_4S_3 , але в [9] вважалось, що пік при 231 см^{-1} не можна віднести до валентних коливань коливань зв'язків As-As в молекулі As_4S_4 . Поява молекул As_4S_4 чітко спостерігається в КРС спектрі із збільшеним вмістом As складу $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$, знятому при $\lambda_{36}=785$ нм. (рис. 1). Видно, що при даному складі виникають інтенсивні смуги при $358, 219\text{ см}^{-1}$, зростають смуги при 231 і 188 см^{-1} , виникає також слабоінтенсивна смуга з максимумом при 271 см^{-1} , характерна для As_4S_3 (рис. 3, табл. 1). Смуги при $358, 219, 188\text{ см}^{-1}$ характерні для $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ молекул, в той час як 271 см^{-1} характерна для As_4S_3 .

За нашими даними, однозначну ідентифікацію молекул As_4S_4 в матриці структури $c\text{-As}_2\text{S}_3$ по КРС спектру, знятому при $\lambda_{36}=785$ нм., не можна провести по смузі 358 см^{-1} , характерній для As_4S_4 , так як в спектрі вона можливо замаскована широкою смугою валентних коливань з максимумом при 340 см^{-1} . Невиразною є смуга і при 219 см^{-1} , але наявна смуга при 189 см^{-1} . Смуга при 271 см^{-1} , характерна для As_4S_3 , не спостерігається в спектрі $c\text{-As}_2\text{S}_3$, знятому при $\lambda_{36}=785$ нм. (рис. 1), але в спектрі, знятому при $\lambda_{36}=488$ нм. (рис. 2), спостерігається невеликий перегин біля 265 см^{-1} , який можливо асоціюється з лінією 271 см^{-1} в спектрі знятому при $\lambda_{36}=785$ нм., якщо врахувати зміщення ліній при збудженні КРС короткохвильовим випромінюванням. Отже, можна говорити і про наявність в структурі $c\text{-As}_2\text{S}_3$ невеликої кількості

молекул As_4S_3 , в яких також присутні зв'язки As-As. З іншої сторони, за нашими даними, все вказує на те, що резонанс при 231 см^{-1} можна зв'язати з молекулами As_4S_4 . Дійсно, в спектрі $c-As_{45}S_{55}$ знятому при $\lambda_{36}=785\text{ нм}$. все вказує на появу молекул As_4S_4 , а інтенсивність смуги при 231 см^{-1} в цьому спектрі зростає порівняно з КРС спектром $c-As_2S_3$, знятому при тій же довжині хвилі. При переході до резонансних спектрів КР, знятих при $\lambda_{36}=488\text{ нм}$., видно що інтенсивність резонансної лінії при 228 см^{-1} , яка асоціюється з лінією 231 см^{-1} в спектрі з $\lambda_{36}=785\text{ нм}$., зростає в спектрі скла $c-As_{45}S_{55}$, порівняно з $c-As_2S_3$. Таке зростання резонансної лінії при 228 см^{-1} логічно зв'язати з молекулами As_4S_4 .

Відмітимо також складну структуру резонансної смуги біля 231 см^{-1} . Область резонансу простягається від 228 до 248 см^{-1} в $c-As_2S_3$ і до 245 см^{-1} в $c-As_{45}S_{55}$, знятих при $\lambda_{36}=488\text{ нм}$. Так як збудження спектру з малою довжиною хвилі виявляє присутність фрагментів малого розміру, лінії при 248 і 245 см^{-1} в $c-As_2S_3$ і $c-As_{45}S_{55}$ відповідно, можна віднести до наявності структурних одиниць миш'яку $As_{3/3}$ в матриці структури стекл. На користь такого віднесення свідчить КРС спектр аморфного миш'яку (рис.3, б) на якому чітко спостерігаються смуги при 227 і 252 см^{-1} . Отже, аналізуючи резонансні спектри $c-As_2S_3$ і $c-As_{45}S_{55}$, приходимо до висновку, що як в стехіометричному складі ($c-As_2S_3$), так і в склі із збільшеним вмістом As ($c-As_{45}S_{55}$), присутні с. о. миш'яку $As_{3/3}$ та, можливо, деформовані молекули As_4S_4 . Різниця лише в їх процентному вмісті в стеклах: по інтенсивності відповідних ліній видно, що в $c-As_2S_3$ їх невелика кількість, а в $c-As_{45}S_{55}$ принаймні в 2-3 рази більше.

Наявність зв'язків As-As в матриці структури $c-As_2S_3$ із-за порушення хімічного впорядкування неминуче приводить до появи зв'язків S-S. В роботі [16] констатовалось експоненційне зростання інтенсивності смуги при 231

см^{-1} із збільшенням енергії лазерного збудження від $1,51$ до $2,41\text{ еВ}$, в той час як інтенсивність піку біля 492 см^{-1} , характерного для S-S зв'язків, практично не змінювалась в цьому енергетичному діапазоні. В наших дослідженнях інтенсивність смуги при 492 см^{-1} , яка спостерігається в КРС спектрі $c-As_2S_3$, знятому при $\lambda_{36}=785\text{ нм}$. ($1,58\text{ еВ}$) зростає в спектрі, знятому при $\lambda_{36}=488\text{ нм}$. ($2,54\text{ еВ}$). Отже, можемо говорити, що при такій енергії збудження ($2,54\text{ еВ}$) в КРС спектрі $c-As_2S_3$ вже проявляються резонансні ефекти, пов'язані з S-S зв'язками. Щодо природи такого зв'язку в $c-As_2S_3$ доцільно розглянути КРС спектри стекл, збагачених сіркою (рис. 1, рис 2). Відомі два випадки реалізації S-S зв'язку: 1) S-S зв'язки у кільцевих структурах типу S_6 і S_8 ; 2) S-S зв'язки у ланцюжкових фрагментах. Приведений на рис. КР спектр скла, збагаченого сіркою ($c-As_6S_{94}$), містить виразну смугу при 472 см^{-1} , характерну для валентних коливань зв'язків S-S у формі кілець S_8 . Більш низькочастотна смуга (біля 435 см^{-1}) спостерігається для випадку, коли S-S зв'язки знаходяться у формі ланцюжків типу S_n [21]. В наших попередніх розрахункових дослідженнях [22,23] високочастотна смуга біля 460 см^{-1} , характерна для S-S зв'язків, реалізувалась також у кластері із замкнутими кінцевими зв'язками S-S. В структурі $c-As_2S_3$ зв'язки S-S виникають або на кінцевих атомах кластеру As_2S_5 [22,23] або як зв'язки, що зв'язують дві піраміди AsS_3 у формі ланцюжка. Останній випадок був змодельований нами у вигляді кластеру, де наявний S-S зв'язок між основними с. о. $c-As_2S_3$ – пірамідами AsS_3 . Результати квантово-механічних розрахунків показали, що дійсно в такому кластері спостерігається інтенсивна КР активна лінія при 490 см^{-1} .

Ми вважаємо, що саме такого роду фрагменти можуть реалізуватись в $c-As_2S_3$ і забезпечувати наявність зв'язків S-S, які експериментально спостерігаються в КРС спектрі (рис.1, рис. 2). При аналізі КРС спектрів скла сильно

збагаченого сіркою ($c\text{-As}_6\text{S}_{94}$), виявлено також резонансний характер комбінаційного розсіювання, пов'язаний з наявністю мікрочлених фрагментів з гетерополярними зв'язками As-S. Дійсно, в КРС спектрі $c\text{-As}_6\text{S}_{94}$, знятому при $\lambda_{36}=785\text{ см}^{-1}$, в області, характерній для

валентних коливань As-S зв'язків виявлено смуги невеликої інтенсивності з максимумами біля 332 і 365 см^{-1} . При переході до резонансного КРС спектру скла цього ж складу, знятому при 488 нм. , спостерігається зростання інтенсивності цих смуг і їх уширення,

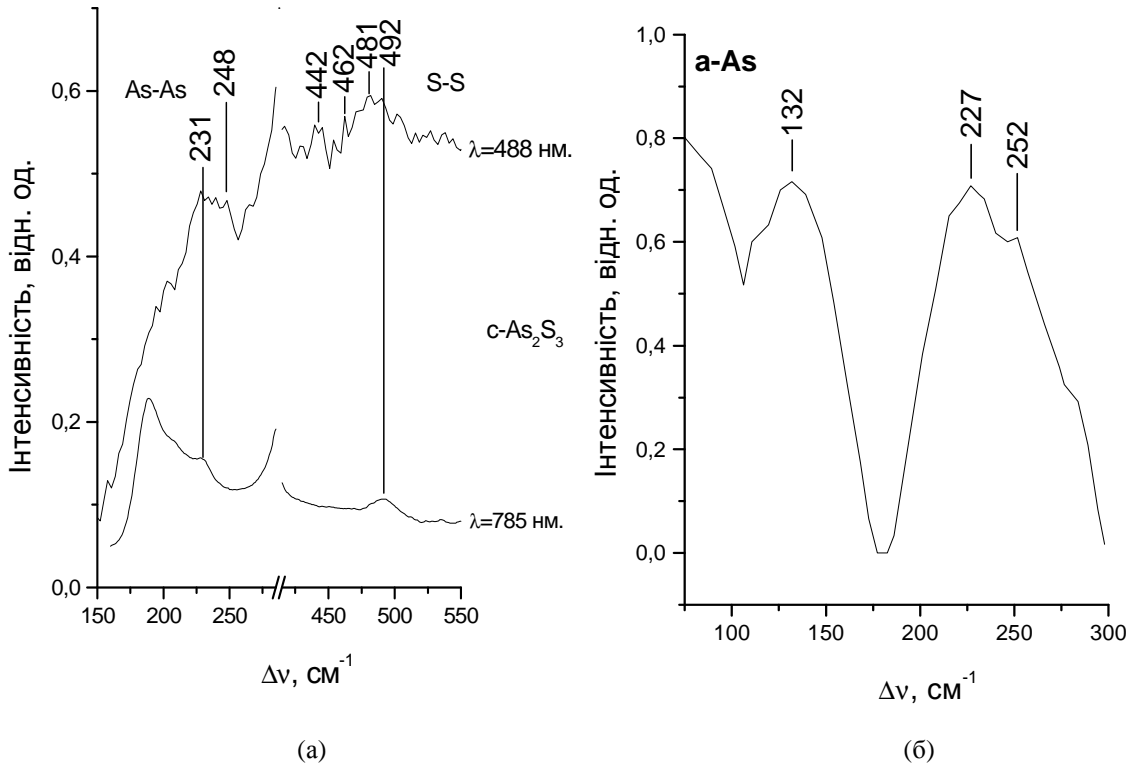


Рис. 4. Резонансні ефекти в $c\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$, знятому при $\lambda_{36}=488$ і $\lambda_{36}=785\text{ нм.}$ (а) та КРС спектр аморфного миш'яку ($a\text{-As}$), знятий при $\lambda_{36}=488$ (б).

характерне для резонансного ефекту. Внаслідок цього в КРС спектрі $c\text{-As}_6\text{S}_{94}$, знятому при 488 нм. маємо одну складну широку і інтенсивну смугу з центром біля 340 см^{-1} . Найбільш імовірно, що вона є накладанням смуг 332 і 365 см^{-1} , що спостерігалися в КРС спектрі скла цього складу, знятому при 785 см^{-1} . За результатами наших квантово-механічних розрахунків, можна припустити, що ці дві смуги виникають внаслідок присутності в $c\text{-As}_6\text{S}_{94}$ сильно деформованих с.о. AsS_3 і, збагачених сіркою кластерів As_2S_5 . Внаслідок деформації цих фрагментів змінюються їх геометричні параметри, а отже і силові постійні, які відповідають за частотне положення ліній в розрахованих

спектрах. В розрахунках навпаки, ми використовували вільні кластери з мінімальною енергією, тому в даних, які ми отримали, найбільш інтенсивні лінії, які спостерігались в AsS_3 були лінії при $343,9$ і 326 см^{-1} , а в молекулі As_4S_4 – 363 і 348 см^{-1} .

V. Висновки

Проаналізовано резонансні спектри КРС стекел $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$. Виявлено наявність в матриці структури склоподібного $c\text{-As}_2\text{S}_3$ с. о. $\text{AsS}_{3/2}$, $\text{As}_{3/3}$, $\text{As}_2\text{S}_{4/2}$. Для $c\text{-As}_2\text{S}_3$ запропоновано модельний фрагмент кластеру, в якому реалізуються S-S зв'язки. В стеклах $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$, збагачених сіркою виявлено мікрочлених

деформованих пірамідальних с. о. AsS_3 та кластерів As_2S_5 .

В. Вдячності

Автори вдячні співробітнику Угорського інституту оптики і

спектроскопії твердого тіла М. Верешу за допомогу при вимірюванні спектрів КР та н. с. Н. Мателешко за багаточисельні обговорення результатів.

Робота виконана за підтримкою українсько-угорського гранту.

Література:

1. Nemkriticalyos szilard anyagok szerkezete es spektroszkoiiai vizsgalata/ I.Beszeda, T. Hadhazy, S. Kokenyesi, V. Mitsa. // Nyiregyhaza–Ungvar. Patent. Uzhgorod – 1994. – 102 p.
2. Некристаллические полупроводники / А.А. Айвазов, Б.Г. Будагян, С.П. Вихров, А.И. Попов. – М.: Высшая школа, 1995. – 356 с.
3. Стеклообразные полупроводники для оптоэлектроники / Под ред. А.М. Андриеша. – Кишинев: Штиинца, 1991. – 198 с.
4. Лазерная литография на слоях As_2S_3 / Индутный И.З., Костюкевич С.А., Минько В.И., Стронский А.В., Шепелявый П.Е. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1993. – №25. – С. 52–59.
5. Міца В. М. Кореляції структури, динамічної та променевої стійкостей широкозонних некристалічних напівпровідників: Автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10 / Інф.- видавн. Центр Товариства “Знання” України. - К., 2003 – 26 с.
6. Sparks M. Material for high–power window and mirror coatings and multilayers dielectric reflectors // U.S. Dep. Commer. NBS Publ. – 1976. №462. – P. 203–213.
7. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery // J. Comput. Chem. 14, pp. 1347–1363 (1993).
8. V.A.Rassolov, J.A.Pople, M.A.Ratner, T.L.Windus // J.Chem.Phys. 109, pp. 1223–1229 (1998).
9. Ke.Tanaka. The charged defect exists? // J. Optoelect. And Adv. Mat. – 2001. Vol. 3, №2, p. 189–198
10. Mori T., Matsuishi K., Arai K. Vibrational properties and network topology of amorphous As–S system // J. Non–Cryst. Sol. – 1974. – Vol.65, №2. – P. 269–283.
11. Spectral dimensions and free volume in As_xS_{1-x} glasses/ Mateleshko N., Veres M., Mitsa V., Melnichenko T., Rosola I. // Physics and Chemistry of Solid State (Ukraine). – 2000. –Vol.1, №2. – P. 241–244.
12. Bues W., Somer M., Brockner W. Shwinguns spectren von As_4S_4 and As_4Se_4 // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1983. – Vol.499, №1. – P. 7–14.
13. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. – Л.: Изд.ЛГУ, 1972. – 248 с.
14. Lucovsky G. Optic modes in amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 // Phys. Rev. B. – 1971.-Vol. 6. – P. 1480–1489.
15. Zallen R., Slade M. Rigid–layer modes in chalcogenide crystals // Phys. Rev. B.– 1974. Vol.9, №4. – P. 1627–1637.
16. K. Tanaka. Wrong bond in glasses: A comparative study on oxides and chalcogenides // J. Optoelectronics and advanced materials. – 2002., 4 (3), P. 505–512.
17. Mamedov S., Kisluk A., Quitmann D. Effect of preparation conditions on the low frequency Raman spectrum of glassy As_2S_3 // J. Mater. Science – 1998.– Vol.33. – P. 41–43.
18. Минаев В.С. Стеклообразные полупроводниковые сплавы. – М.: Металлургия, 1991. – 407с.
19. Malyj M., Griffiths J.E. Extended defect structures in bulk As_2S_3 glas: 1. The defects of thermal treatment on Raman spectra // Solid State Communication.– 1987.– Vol.62, №10. – P. 667–670.

20. F. Agullo-Reuda, J.D. Moreno, E. Montoya, R.Guerrero-Lemus and J.M. Martinez-Duart. Influence of wavelength on the Raman line shape in porous silicon // J. Appl. Phys. – 1998. - Vol 84, №10. – P. 2349-2351.
21. Mataleshko N.I., Mitsa V.M., Kikineshi O.O. Vibrational spectra and structural studies of Hg–As–S glasses // Fizika A. – 1999. – Vol.8, №1. – P. 17–24.
22. Billes F., Mitsa V., Fejes I., Mateleshko N., Fejesh I. Calculation of the vibrational spectra of arsenic sulfide clusters. Journal Molecular Structure-1999. Vol.513. - P. 109-115.
23. Fejesh I., Billes F., Mitsa V. A theoretical study of effect on the vibrational spectrum of the stepwise by selenium substitution in arsenic pentasulfide// Journal of Molecular Structure . –2000. – Vol.531. . – P. 407-414.

RESONANT RAMAN SPECTRA OF As-S GLASS SYSTEMS AND FREQUENCIES SPECTRA OF As_nS_m CLUSTER STUDED BY AB INITIO METHOD

R. Holomb., V. Mitsa

Uzhgorod national university, Voloshina str. 32, Uzhgorod 88000, Ukraine, e-mail:
mitsa@univ.uzhgorod.ua

The resonant Raman spectra of As-S glass systems are given. In combination with experimental researches the ab initio quantum-mechanical calculations of Raman spectra of As_nS_m clusters were carried out. Both Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT) were used for calculations.

The presence of the $As_{3/3}$ and $As_2S_{4/2}$ structural units (s. u.) in matrix structure of c- As_2S_3 glass was showed. A model cluster fragment which includes S-S bond were taken into account. The microincorporation of deform pyramidal s. u. $As_{3/3}$ and As_2S_5 clusters in S rich As_xS_{1-x} glass were detected.