

Εξάρτηση απ' την θερμοκρασία και την σύσταση σε χαμηλής συχνότητας σκέδαση Raman συστημάτων γυαλιών Ge-As-S.



Y.C. Boulmetis ^a, A. Perakis ^a, A. Tatsi ^a, C. Raptis ^a, D. Arsova ^b, E. Vatava ^b, D. Nesheva ^b, E. Skordeva ^b

^a Τομέας Φυσικής, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 15780, Ελλάδα

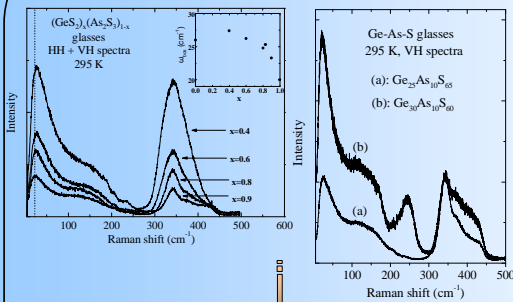
^b Ινστιτούτο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Βουλγαρική Ακαδημία Επιστημών, Σόφια 1784, Βουλγαρία



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

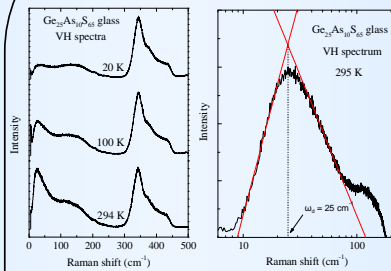
Στην παρούσα εργασία μετρήθηκαν τα φάσματα Raman των στοιχειομετρικών γυαλιών $(\text{GeS}_2)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ σε διάφορες συστάσεις ($x=0.40, 0.60, 0.80, 0.83, 0.90$) και συγκρίθηκαν με το μη-στοιχειομετρικό γυαλί $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.10}\text{S}_{0.60}$. Η εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη της χαρακτηριστικής κορυφής του φάσματος Raman των γυαλιών στις χαμηλές συχνότητες, της επονομαζόμενης Μποζονικής κορυφής. Η εν λόγω κορυφή σχετίζεται άμεσα με την ενδιάμεση δομή του γυαλιού και τη δυναμική του πλέγματός του [1,2]. Πιο συγκεκριμένα μελετάται η εξάρτηση της συχνότητας και της έντασης της Μποζονικής κορυφής με τη σύσταση και τη θερμοκρασία και εξάγονται συμπεράσματα τόσο για τις δομικές διαφοροποιήσεις όσο και για τα κρίσιμα (δυναμικά) φαινόμενα που παρατηρούνται πλησίον και πάνω από τη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης T_g .

ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ



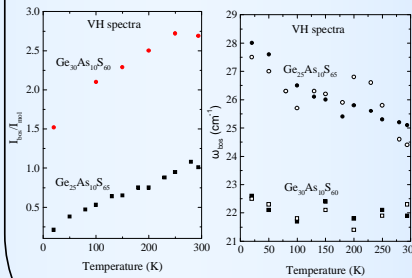
- Η μοριακή ζώνη μεταξύ 300 cm^{-1} και 450 cm^{-1} οφείλεται σε ετεροατομικές (συμμετρικές και αντισυμμετρικές) δονήσεις Ge-S και As-S σε τετράεδρα $\text{Ge}(\text{S}_{1/2})_4$ και πυραμίδες $\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$ [3,4].
- Η συνολική ένταση του φάσματος αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε As λόγω της μεγάλης πολωσιμότητας του ατόμου As.
- Αύξηση της περιεκτικότητας σε As, αυξάνει την συχνότητα της Μποζονικής κορυφής κάτι που υποδηλώνει μικρότερο μήκος συσχετισμού R της ενδιάμεσης δομής.
- Η κορυφή στα 250 cm^{-1} στο μη-στοιχειομετρικό γυαλί $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.10}\text{S}_{0.60}$ οφείλεται σε ομοατομικούς δεσμούς Ge-Ge και As-As σε τετράεδρα $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_2$ ή(και) σε πυραμίδες $\text{S}_2\text{As-AsS}_2$.
- Η μεγαλύτερη σχετική ένταση της Μποζονικής ως προς την μοριακή ζώνη στο μη-στοιχειομετρικό γυαλί $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.10}\text{S}_{0.60}$ σε σχέση με το στοιχειομετρικό $\text{Ge}_{0.25}\text{As}_{0.10}\text{S}_{0.65}$, δείχνει έναν αυξημένο βαθμό αταξίας για το πρώτο υλικό που οφείλεται στον μεγαλύτερο αριθμό ατελειών στο πλέγμα του.

ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ



➤ Από τα αποτολωμένα (VH) φάσματα για το στοιχειομετρικό γυαλί $\text{Ge}_{0.25}\text{As}_{0.10}\text{S}_{0.65}$ σε διάφορες θερμοκρασίες φαίνεται η σχετική μεταβολή των εντάσεων της Μποζονικής κορυφής και της μοριακής ζώνης με την θερμοκρασία.

➤ Λόγω του ασύμμετρου σχήματος της Μποζονικής ζώνης, τα φάσματα διαφοροποιήθηκαν σε $I(\omega) - \log_{10} \omega$ έτσι ώστε η Μποζονική ζώνη να γίνει πιο έντονη και συμμετρική. Παίρνοντας στη συνέχεια τις γραμμικές προσεγγίσεις στις δύο πλευρές της, το σημείο τομής των προεκτάσεων των προσαρμογών λαμβάνεται ως συχνότητα της Μποζονικής κορυφής.



➤ Η ένταση της Μποζονικής κορυφής (σε σχέση με την μοριακή) αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Ο λόγος αυτός είναι μικρότερος στο στοιχειομετρικό γυαλί εξαιτίας του ότι η αταξία είναι κυρίως τοπολογική λόγω μικρών διαφοροποιήσεων στα μήκη και στις γωνίες των ετεροατομικών δεσμών που συνδέουν τις δομικές μονάδες που συγκροτούν το πλέγμα. Απ' την άλλη μεριά, στο μη-στοιχειομετρικό γυαλί υπάρχει πρόσθετη αταξία λόγω ελαττωματικών ομοατομικών δεσμών (στα 250 cm^{-1}).

➤ Η συχνότητα της Μποζονικής κορυφής μειώνεται για το στοιχειομετρικό γυαλί με αύξηση της θερμοκρασίας. Για το μη-στοιχειομετρικό γυαλί έχουμε μικρότερη μεταβολή της συχνότητας με την θερμοκρασία λόγω των περισσότερων ατελειών και διακυμάνσεων στο πλέγμα του.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ✓ Ο λόγος της έντασης της Μποζονικής κορυφής ως προς την ένταση της μοριακής ζώνης παραμένει ανεξάρτητος της σύστασης για όλα τα γυαλιά εκτός απ' τα μη-στοιχειομετρικά. Αυτός ο λόγος είναι μεγαλύτερος στα μη-στοιχειομετρικά κάτι που συνεπάγεται μεγαλύτερο βαθμό αταξίας λόγω της αύξησης του αριθμού των ατελειών του πλέγματός τους.
- ✓ Στα γυαλιά $(\text{GeS}_2)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ υπάρχει μια μετατόπιση της Μποζονικής κορυφής σε χαμηλότερες συχνότητες με αύξηση της περιεκτικότητας σε Ge, δείχνοντας μια αύξηση του μήκους συσχετισμού της δομής μέσης εμβέλειας. Σε αντίθεση, στα μη-στοιχειομετρικά γυαλιά, η συχνότητα της Μποζονικής κορυφής είναι μικρότερη, κάτι που δείχνει ένα υψηλότερο μήκος συσχετισμού της δομής μέσης εμβέλειας.
- ✓ Η μείωση της συχνότητας της Μποζονικής κορυφής με αύξηση της θερμοκρασίας είναι έντονη στο στοιχειομετρικό γυαλί $\text{Ge}_{0.25}\text{As}_{0.10}\text{S}_{0.65}$ ενώ είναι αμελητέα στο μη-στοιχειομετρικό $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.10}\text{S}_{0.60}$. Αυτό εξηγείται απ' το γεγονός ότι το πρώτο έχει μόνο τοπολογική αταξία, ενώ το δεύτερο έχει μια πρόσθετη αταξία λόγω ελαττωματικών ομοατομικών δεσμών.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] S.R. Elliott, Europhys. Lett. 19 (1992) 201
- [2] Y.C. Boulmetis et al., Journal of Non-Crystalline Solids 347 (2004) 187-196
- [3] P. Boolchand et al., Phys. Rev. B 33 (1986) 5421
- [4] I.P. Kotsalas et al., Phys. Rev. B 64 (2001) 125210