

УДК 535.375.54

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $TlGaSe_2$

А. Н. Георгобиани¹, В. П. Токарева, А. М. Евлоев¹, Е. В. Перлов

Представлены результаты исследования спектра комбинационного рассеяния света в монокристаллах $TlGaSe_2$. Способность данных слоистых кристаллов скалываться на пластинки с зеркальными гранями, являющаяся следствием резкой асимметрии химической связи, делает их перспективными материалами для фотоэлектрических преобразователей.

Ключевые слова: широкозонные полупроводники, электрон, дырка, донор, акцептор, комбинационное рассеяние света.

В последние годы существенно возрос интерес исследователей к слоистым полупроводникам со сложной структурой, обладающим сильной анизотропией электронных и колебательных спектров. Интенсивно изучаются зонная структура и динамика решетки трехкомпонентных полупроводниковых соединений группы $TlV^3C_2^6$. Изучение свойств этих соединений имеет важное значение, так как оно позволяет выявить закономерности, определяющие зависимость свойств от состава, структуры и характера химической связи. Установление этих закономерностей дает возможность проводить целенаправленный поиск полупроводниковых материалов, обладающих заданным сочетанием физических свойств. Высокодисперсные и тонкопленочные материалы с характерными размерами в десятки и единицы нанометров находят все более широкое применение в полупроводниковой, опто- и квантовой электронике. Качество таких пленок и, как правило, параметры создаваемых на их основе приборов зависят от условий формирования

¹e-mail:georg@sci.lebedev.ru; Evloev555@mail.ru

тонких слоев, размеров и ориентации кристаллитов, кинетических параметров фазовых превращений.

Это обстоятельство делает соединения типа $TlV^3C_2^6$ особенно интересными как с точки зрения выяснения фундаментальных особенностей кристаллического строения слоистых полупроводников, так и с точки зрения технического применения. Способность данных слоистых кристаллов скалываться на пластинки с зеркальными гранями, являющаяся следствием резкой асимметрии химической связи, делает их перспективными материалами для фотоэлектрических преобразователей.

Известно, что составляющие $TlV^3C_2^6$ (V-In, Ga; C-S, Se) катионы Tl^{+1} и V^{+3} являются элементами третьей группы и обеспечивают различные координации атомов, валентные состояния и характер химических связей. На рис. 1 показана проекция структуры $TlGaSe_2$. Эти особенности являются причиной резкой анизотропии физических свойств этой группы материалов. Физические характеристики и фазовый состав являются крайне важными и для тонкопленочных солнечных элементов. Комбинационная спектроскопия [1] является наиболее естественным и удобным методом для их изучения. Спектры комбинационного рассеяния содержат всю информацию о фазовом составе образца, и проблема состоит в том, чтобы извлечь эту информацию как можно полнее.

В настоящей работе приведены результаты исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) монокристаллов $TlGaSe_2$.

Экспериментальная часть. Выращивание монокристаллов осуществляли модифицированным методом Бриджмена–Стокбаргера. Выбор метода выращивания и его аппаратного решения помимо физических и химических свойств выращиваемых кристаллов во многом обуславливался как особенностями структуры этих соединений, так и тем, что их некоторые компоненты имеют высокую упругость паров. Поэтому процесс кристаллизации необходимо вести в закрытых ампулах малого объема. Эти условия легко достигаются в методе Бриджмена–Стокбаргера. Полученные кристаллы были *p*-типа и имели удельное сопротивление $10^8 - 10^{10}$ Ом·см при 300 К. Ширина запрещенной зоны 2.18 эВ. Подвижность 65 см²/В·сек. Образцы для исследований получали скалыванием монокристаллов на плоскопараллельные пластинки. С помощью электронного микроскопа получены электронные микрофотографии, на которых видны зеркальная поверхность и слоистая структура образцов, так что дополнительной полировки не требовалось (рис. 2). Исходными материалами являлись элементы особой чистоты: таллий Tl – 000, медь ОС4-11-4, селен ОС4-17-4, галлий – 000. Синтез соединений $TlGaSe_2$ осуществляли непосредственным сплавлением исходных компонен-

тов (основное содержание составляющих компонентов соединений не менее 99.999%) в откачанных до остаточного давления не менее 10^{-3} Па кварцевых ампулах двухтемпературным методом в печах с двумя независимыми обмотками при температурах на 40–50 К выше температуры плавления соответствующих соединений в течение двух часов при непрерывном перемешивании расплава. По окончании синтеза сплавы охлаждали со скоростью 100 К/час до температуры 400 К, а затем печи выключали. Полученные таким образом соединения $TlV^3C_2^6$ (V-In, Ga; C-S, Se) перегружались в графитизированные (5-ю слоями спектрально-чистого углерода) кварцевые ампулы заданного профиля и откачивались до остаточного давления до 10^{-3} Па.

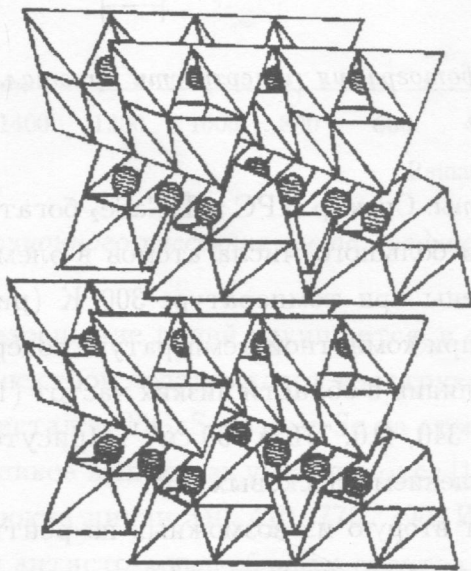


Рис. 1. Слоистая структура кристалла $TlGaSe_2$: кружки – ионы Tl , тетраэдры – $GaSe_2$.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на оптической установке Sentera. Спектр возбуждался линией 532 нм алюмоиттриевого лазера мощностью 20 mW. Длина волны возбуждения выбиралась так, чтобы уменьшить глубину проникновения света и предотвратить регистрацию спектра подложки, а небольшая мощность – для избежания кристаллизации образца под действием света. Измерения были выполнены при комнатной температуре. Образец помещался в фокальной плоскости объектива микроскопа. Диаметр лазерного пучка на поверхности образца 10–12 μm . Геометрия рассеяния 180° . Спектры пленок регистрировались с разрешением 3–5 cm^{-1} .

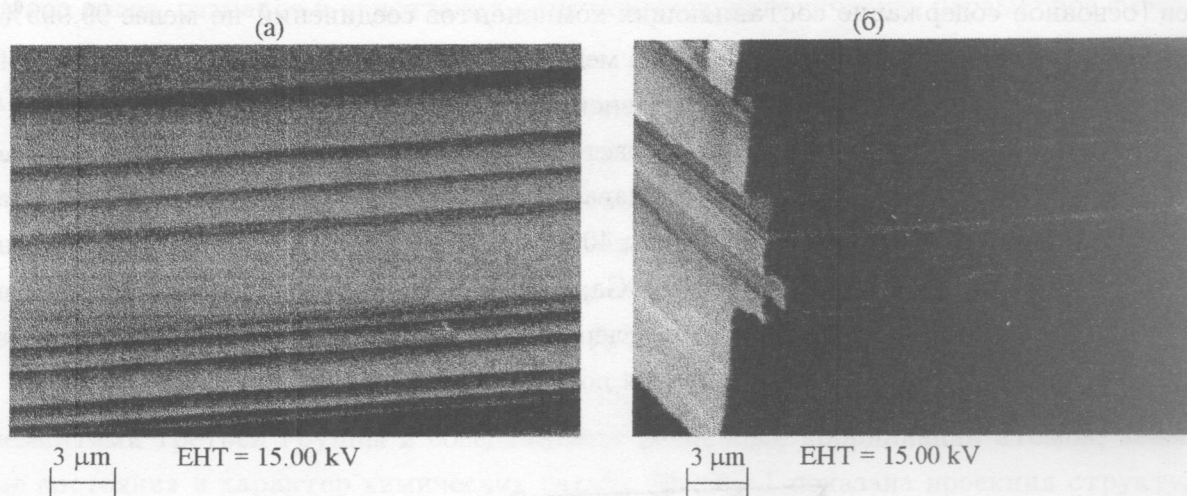


Рис. 2. Электронная микрофотография поверхности кристаллов $TlGaSe_2$: (а) вид сверху (б) вид сбоку.

Обсуждение и результаты. Спектр КРС в $TlGaSe_2$ богат деталями вследствие низкой симметрии кристалла и большого числа атомов в элементарной ячейке $Z = 16$. Спектры КРС были получены при температуре 300 К (рис. 3) в интервале частот 10–1400 cm^{-1} . Спектр КРС при комнатной температуре содержит 9 линий. Были обнаружены интенсивные узкие линии в области низких частот (110 и 190 cm^{-1}) и ряд более широких полос: 60, 150, 230, 340, 410, 770 и 790 cm^{-1} . Присутствие резких интенсивных полос было объяснено проявлением плосковых мод.

Кристалл $TlGaSe_2$ имеет вторую из возможных по рентгеноструктурным данным группу симметрии C_{2h}^6 . Кроме того, симметрия C_{2h}^6 подтверждается отсутствием пьезоэлектричества в $TlGaSe_2$ [2–4] и генерации второй гармоники. Известные спектры КРС кристаллов Tl [5] и $GaSe$ [6] позволяют сделать вывод, что частоты внутренних колебаний слоя должны находиться свыше 50 cm^{-1} . При сравнении спектров $GaSe$ и $TlGaSe_2$ методом корреляционного анализа нужно учесть, что в структуре типа $TlSe$ имеются как ковалентные, так и ионные связи [7–9]. Причем интенсивность колебаний, относящихся к ионным связям, обычно мала, и соответствующие частоты скорее всего не проявляются в спектрах КРС. Частота межслоевого колебания является определенной характеристикой силы связи между слоями. В спектре КРС кристалла $TlGaSe_2$ наблюдаются частоты больше 50 cm^{-1} . Отсюда можно заключить, что слои в данном кристалле связаны между собой силами не меньшими, чем в кристаллах типа $GaSe$.

Некоторые линии – 30, 230 cm^{-1} в $TlGaSe_2$ зафиксированы нами впервые. При по-

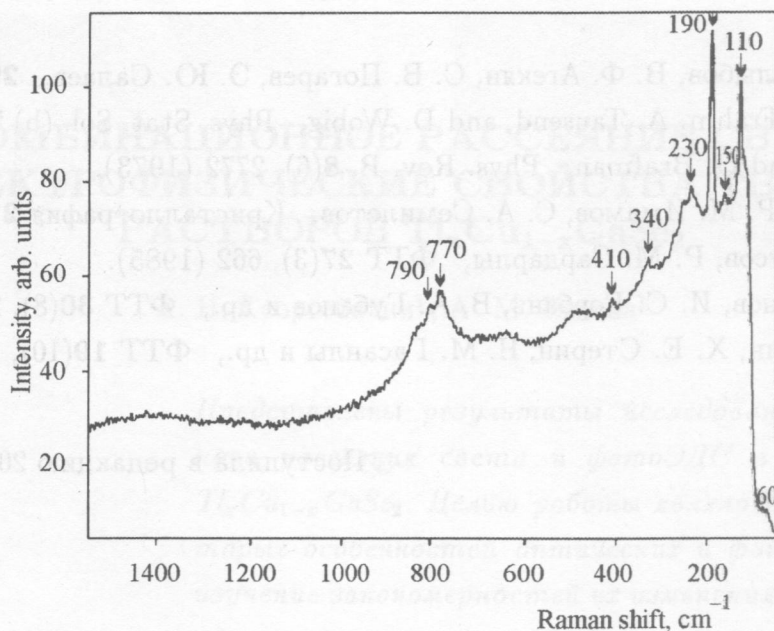


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния света соединения $TlGaSe_2$ при $T = 300$ К.

нижении температуры разрешение линий улучшается, и сходство спектров становится более полным. Подобие спектров подтверждает изоструктурность исследованных кристаллов. При замене в кристалле $TlGaSe_2$ атома Se на атом S и атома Ga на более тяжелый атом In все частоты пиков в спектрах уменьшаются [10]. В спектре монокристаллов наблюдались слабые широкие линии 340, 410, 770, 790. Из отношения интенсивностей этих линий в стоксовой и антистоксовой области спектра следует, что они относятся к колебаниям второго порядка.

Были обнаружены интенсивные резкие линии и ряд широких полос. Присутствие резких интенсивных полос было объяснено проявлением плосковых мод.

Авторы благодарят проф. В. С. Горелика и к. ф.-м. н. Л. Л. Чайкова за обсуждение полученных результатов по КРС; Дагестанский научный центр РАН за предоставленную возможность снятия спектров КРС.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Г. С. Ландсберг, Л. И. Мандельштам, ЖРХО **60**, 335 (1928).
- [2] T. J. Isaacs, J. Appl. Cryst. **6**, 413 (1973).

- [3] Б. С. Кульбужев, Л. М. Рабкин, В. И. Торгашев, Ю. И. Юзук, *ФТТ* **30**(1), 195 (1988).
- [4] Г. И. Абуталыбов, В. Ф. Агемян, С. В. Погарев, Э. Ю. Салаев, **29**(5), 1436 (1987).
- [5] J. Zirke, G. Frahm, A. Tausend, and D. Wobig, *Phys. Stat. Sol. (b)* **75**(2), 149 (1976).
- [6] M. Hayek and O. Brafman, *Phys. Rev. B*, **8**(6), 2772 (1973).
- [7] Л. И. Ман, Р. М. Имамов, С. А. Семилетов, *Кристаллография* **21**, 628 (1976).
- [8] М. В. Белоусов, Р. М. Сардарлы, *ФТТ* **27**(3), 662 (1985).
- [9] Г. Д. Гусейнов, И. С. Горбань, В. А. Губанов и др., *ФТТ* **30**(8), 2551 (1988).
- [10] Б. Н. Маврин, Х. Е. Стерин, Н. М. Гасанлы и др., *ФТТ* **19**(10), 2960 (1977).

Поступила в редакцию 20 августа 2009 г.