

УДК 535.375.54

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$

А. Н. Георгобиани<sup>1</sup>, А. М. Евлоев<sup>1</sup>

*Представлены результаты исследования комбинационного рассеяния света и фотоЭДС в монокристаллах  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$ . Целью работы являлось выявление некоторых особенностей оптических и фононных спектров, изучение закономерностей их изменения с составом и создание на этой основе предпосылок расширения возможностей их практического применения.*

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

Получение твердых растворов  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$  дало возможность детального исследования и интерпретации их свойств. Возможности получения новых материалов существенно расширяются при использовании твердых растворов. Проблема создания твердых растворов является одной из центральных в физике полупроводников, что подтверждается неослабевающим потоком информации, посвященной как уже хорошо себя зарекомендовавшим на практике твердым растворам на основе соединений  $A^3B^5$ , так и твердым растворам на основе сравнительно недавно открытого нового перспективного класса соединений  $A^3B^3C_2^6$ . Эти соединения являются изоэлектронными аналогами известных полупроводников групп  $A^3B^3$ . Определенную перспективу в этом плане, с нашей точки зрения, имеют твердые растворы на основе  $TlGaSe_2$  и  $CuGaSe_2$ .

Эти соединения являются перспективными материалами для разработки на их основе приемников излучения для видимой, ближней ИК и рентгеновской областей спектра,

<sup>1</sup>e-mail:georg@sci.lebedev.ru; Evloev555@mail.ru

а также для солнечных элементов. Твердые растворы  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$  обладают уникальными свойствами. Они прозрачны в широком спектральном диапазоне, обладают слабой чувствительностью электрических свойств к вводимым примесям, низкой подвижностью и концентрацией свободных носителей заряда по сравнению с исходным  $TlGaSe_2$ . Это обстоятельство делает твердые растворы на основе соединения типа  $TlB^3C_2^6$  особенно интересными как с точки зрения выяснения фундаментальных особенностей кристаллического строения слоистых полупроводников, так и с точки зрения технического применения.

Твердые растворы  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$  ( $0 < X \leq 0.02$ ) кристаллизуются в моноклинной решетке  $TlGaSe_2$  и являются твердыми растворами [1–4]. Так как исследуемые кристаллы являются слоистыми, то с большой долей вероятности можно считать, что они обладают анизотропными оптическими свойствами. Образцы для измерения, имеющие хорошее оптическое качество и одинаковую толщину, получались скалыванием плоскопараллельных пластинок от монокристаллического слитка.

В настоящей работе приведены результаты исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС), фотоЭДС и вольт-амперной характеристики (ВАХ) твердых растворов  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$ .

*Методика эксперимента.* Твердые растворы выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера. Исходные образцы  $TlGaSe_2$  помещались в вакуумированный сосуд вместе с образцом  $Cu$ , и при  $T = 1040$  К происходило частичное замещение  $Tl$  на  $Cu$ . Монокристаллы твердых растворов имеют слоистую структуру типа  $TlGaSe_2$  и легко скалываются на пластинки. Удельное сопротивление кристаллов при 300 К составляет  $10^7 - 10^9$  Ом·см. Образцы, приготовленные скалыванием кристаллов по плоскостям спайности, имеют естественные зеркальные поверхности и для исследований оптических свойств не требуют дополнительной механической обработки. Толщина пластинок была 20–50 мкм.

С помощью электронного микроскопа получены электронные микрофотографии образцов, где видны зеркальная поверхность и слоистая структура, и в дополнительной полировке не было необходимости (рис. 1).

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

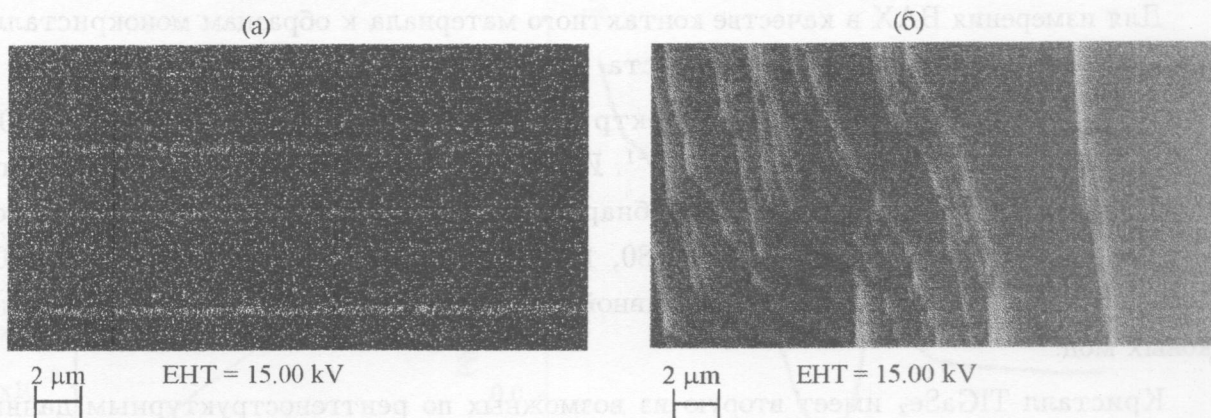


Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности кристаллов  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$ : (а) вид сбоку, (б) вид сверху.

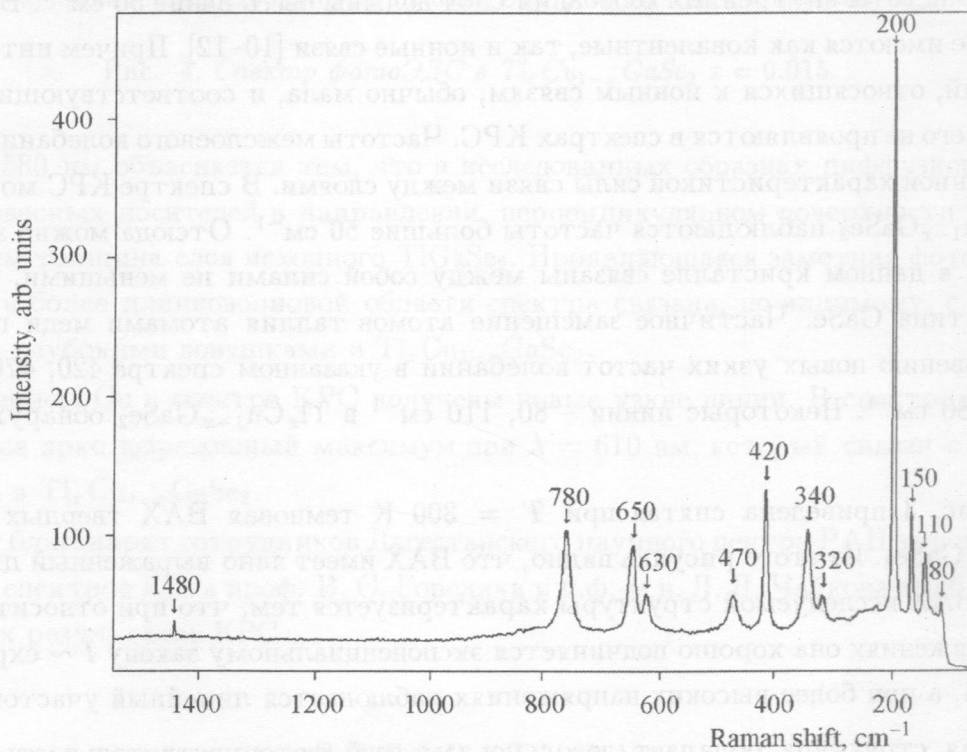


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$  при  $T = 300 K$   $x = 0.015$ .

выполнены при комнатной температуре. Образец помещался в фокальной плоскости объектива микроскопа. Диаметр лазерного пучка на поверхности образца 10–12  $\mu m$ . Угол рассеяния  $180^\circ$ . Спектры пленок регистрировались с разрешением  $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ .



Для измерения ВАХ в качестве контактного материала к образцам монокристаллов  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$  служила серебряная паста.

*Результаты и их обсуждение.* Спектр КРС был получен при температуре 300 К (рис. 2) в интервале частот 10–1500  $см^{-1}$ . Из спектра видно, что при комнатной температуре наблюдаются 12 линий. Была обнаружена интенсивная узкая линия на частоте 200  $см^{-1}$  и ряд более широких полос 80, 110, 150, 320, 340, 420, 470, 630, 650, 780 и 1480  $см^{-1}$ . Присутствие резкой интенсивной полосы 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  $TlGaSe_2$  [5–7] и тем, что кристалл не способен генерировать вторую гармонику. Известные спектры КРС кристаллов  $Tl$  [8] и  $GaSe$  [9] позволяют сделать вывод, что частоты внутренних колебаний слоя должны быть выше 50  $см^{-1}$ . В структуре типа  $TlSe$  имеются как ковалентные, так и ионные связи [10–12]. Причем интенсивность колебаний, относящихся к ионным связям, обычно мала, и соответствующие частоты, скорее всего не проявляются в спектрах КРС. Частоты межслоевого колебания являются определенной характеристикой силы связи между слоями. В спектре КРС монокристалла  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$  наблюдаются частоты большие 50  $см^{-1}$ . Отсюда можно заключить, что слои в данном кристалле связаны между собой силами не меньшими, чем в кристаллах типа  $GaSe$ . Частичное замещение атомов таллия атомами меди приводит к возникновению новых узких частот колебаний в указанном спектре 420, 470, 630, 650, 780 и 1480  $см^{-1}$ . Некоторые линии – 80, 110  $см^{-1}$  в  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$  обнаружены нами впервые.

На рис. 3 приведена снятая при  $T = 300$  К темновая ВАХ твердых растворов  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$ . Из этого рисунка видно, что ВАХ имеет явно выраженный диодный характер. ВАХ исследуемой структуры характеризуется тем, что при относительно низких напряжениях она хорошо подчиняется экспоненциальному закону  $I \sim \exp(eU/\beta kT)$ , где  $\beta \sim 4$ , а при более высоких напряжениях наблюдается линейный участок.

Данная структура обладает довольно заметной фоточувствительностью. Кривая распределения спектральной чувствительности  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$  в фотовольтаическом режиме при комнатной температуре представлена на рис. 4. Как видно из рисунка, спектр фотоЭДС охватывает широкий диапазон длин волн (380–780 нм). При этом наблюдается ярко выраженный максимум при  $\lambda = 610$  нм, который связан с поглощением света в  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$ . Наблюдаемый резкий спад фотоЭДС в области спектра

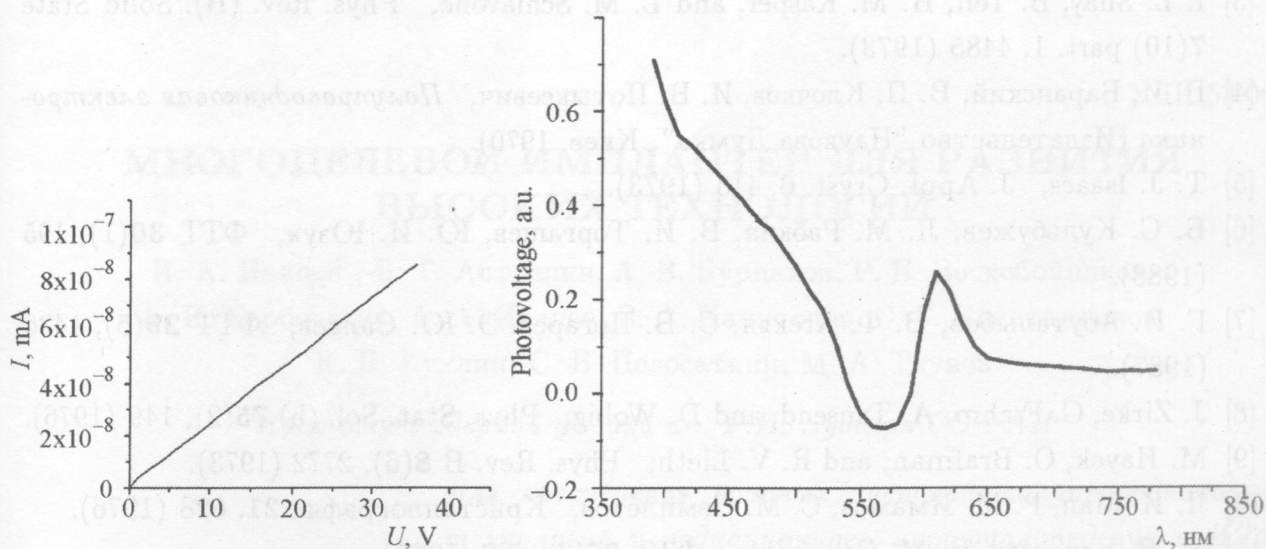


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$  при комнатной температуре.

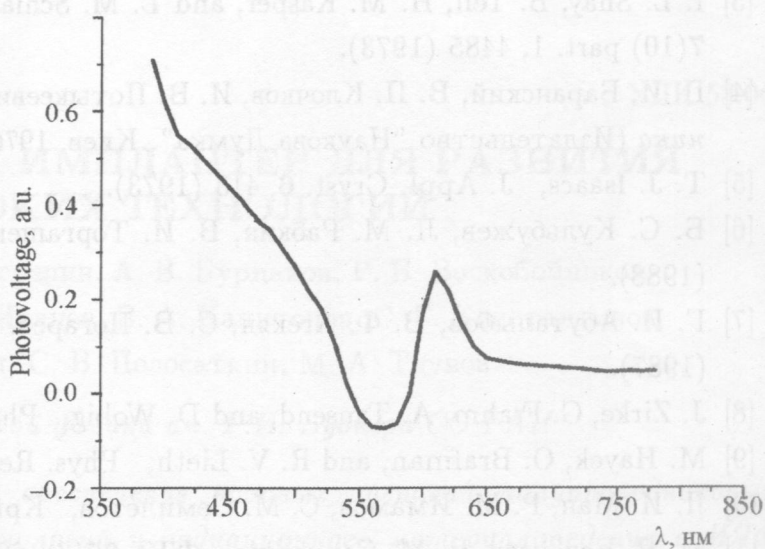


Рис. 4. Спектр фотоЭДС в  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$   $x = 0.015$ .

$\lambda = 540 - 580$  нм объясняется тем, что в исследованных образцах диффузионная длина неравновесных носителей в направлении, перпендикулярном поверхности перехода, меньше, чем толщина слоя исходного  $TlGaSe_2$ . Проявляющаяся заметная фоточувствительность в более длинноволновой области спектра связана, по-видимому, с поглощением света глубокими ловушками в  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$ .

Добавлением Cu в спектре КРС получены новые узкие линии. В спектре фотоЭДС наблюдается ярко выраженный максимум при  $\lambda = 610$  нм, который связан с поглощением света в  $Tl_xCu_{1-x}GaSe_2$ .

Авторы благодарят сотрудников Дагестанского научного центра РАН за помощь при получении спектров КР, а проф. В. С. Горелика и к.ф.-м.н. Л. Л. Чайкова за обсуждение полученных результатов КРС.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. Matiyev Kh. R. Z. Ismailov, in: *Proceedings of the 9-th international on ternary and multinary compounds* (Baku, Azerbaijan, August, 1993).
- [2] Г. Б. Абдуллаев, Г. Д. Гусейнов, В. Д. Рустамов, Доклады АН Азерб. ССР **32**(1), 20 (1976).

- [3] I. L. Shay, V. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone, Phys. Rev. (B). Solid State **7**(10) part. 1, 4485 (1973).
- [4] П. И. Баранский, В. П. Клочков, И. В. Потыкеевич, *Полупроводниковая электроника* (Издательство "Наукова Думка", Киев, 1970).
- [5] T. J. Isaacs, J. Appl. Cryst. **6**, 413 (1973).
- [6] Б. С. Кульбужев, Л. М. Рабкин, В. И. Торгашев, Ю. И. Юзук, ФТТ **30**(1), 195 (1988).
- [7] Г. И. Абуталыбов, В. Ф. Агемян, С. В. Погарев, Э. Ю. Салаев, ФТТ **29**(5), 1436 (1987).
- [8] J. Zirke, G. Frahm, A. Tausend, and D. Wobig, Phys. Stat. Sol. (b) **75**(2), 149 (1976).
- [9] M. Hayek, O. Vraflman, and R. V. Lieth, Phys. Rev. B **8**(6), 2772 (1973).
- [10] Л. И. Ман, Р. М. Имамов, С. М. Семилетов, Кристаллография **21**, 628 (1976).
- [11] М. В. Белоусов, Р. М. Сардарлы, ФТТ **27**(3), 662 (1985).
- [12] Г. Д. Гусейнов, И. С. Горбань, В. А. Губанов, ФТТ **30**(8), 2551 (1988).

Поступила в редакцию 20 августа 2009 г.