

## Инфракрасные спектры отражения и спектры комбинационного рассеяния света твердых растворов $Cu_xAg_{1-x}GaS_2$

© И.В. Боднарь

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220069 Минск, Белоруссия

(Получена 9 сентября 1997 г. Принята к печати 18 ноября 1997 г.)

На кристаллах соединений  $CuGaS_2$ ,  $AgGaS_2$  и твердых растворов на их основе исследованы спектры ИК отражения и спектры комбинационного рассеяния в поляризованном свете. Определены значения частот продольных и поперечных оптических фононов, коэффициенты затухания, ИК интенсивности,  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$ . Построены концентрационные зависимости указанных параметров и установлен характер поведения оптических колебаний в твердых растворах.

Тройные соединения  $CuGaS_2$ ,  $AgGaS_2$  принадлежат к семейству полупроводников группы  $A^I B^{III} C_2^VI$  и обладают интересными оптическими свойствами: значительным коэффициентом нелинейности, сильным двулучепреломлением, широким диапазоном прозрачности [1–3]. Наличие изотропной точки дает возможность использовать эти кристаллы в качестве узкополосных фильтров в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах спектра [4,5].

В данной работе представлены результаты исследования колебательных спектров твердых растворов  $Cu_xAg_{1-x}GaS_2$ , образованных соединениями  $CuGaS_2$ ,  $AgGaS_2$ , кристаллизующимися в структуре халькопирита (пространственная группа  $D_{2d}^{12} - I4_2d$ ). Примитивная ячейка структуры таких кристаллов содержит две формульные единицы, что приводит к возникновению 21 оптической и 3 акустических фононных ветвей [6]. При этом оптические колебания классифицируются

$$\Gamma^{opt} = 1A_1(\Gamma_1) + 2A_2 + 3B_1(\Gamma_3) + 3B_2(\Gamma_4) + 6E(\Gamma_5).$$

Две  $A_2$ -моды являются неактивными. Три  $B_2$ - и шесть  $E$ -мод являются ИК активными и проявляются в поля-

ризациях  $E \parallel C$  и  $E \perp C$  соответственно. Остальные моды являются активными в спектрах комбинационного рассеяния (КРС) света.

Колебательные спектры этих материалов были изучены нами с помощью ИК спектров отражения и спектров КРС. Указанные измерения проводились на кристаллах, выращенных методом направленной кристаллизации расплава (горизонтальный вариант), по методике описанной в [7]. Состав кристаллов определяли рентгеновским методом, исходя и предположения о выполнении в системе закона Вегарда, а однородность контролировали с помощью микрорентгеноспектрального зондового анализа.

Спектры ИК отражения регистрировали на спектрофотометре "Perkin-Elmer-180" в области частот  $150-450 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре от поверхности (112) монокристаллов в поляризованном свете. Спектры КРС записывали на спектрометре "Spex-Romolog-4" с приставкой, позволяющей наблюдать КРС под углом  $180^\circ$ . Источником возбуждения служил аргоновый лазер (модель 165 фирмы Spectra Physics). Поляризационные измерения проводили при  $\lambda_{exc} = 5145 \text{ \AA}$  в геометриях

Значение частот  $TO/LO$ -фононов ( $\text{см}^{-1}$ ) для соединений  $CuGaS_2$  и  $AgGaS_2$

Симметрия (халькоперит)	$CuGaS_2$					$AgGaS_2$					Симметрия (сфалерит)
	ИК отражение		КРС			ИК отражение		КРС			
	[12]	наши данные	[13]	[14]	наши данные	[12]	наши данные	[12]	[14]	наши данные	
$E (TO/LO)$	–	–	75/76	75/76	75	65	–	34/34	36/36	33	$X_5$
$B_2 (TO/LO)$	–	–	259/284	95/95	95	–	–	65/66	65/65	65	$W_4$
$B_1$	–	–	138	116	–	–	–	54	125	–	$W_2$
$E (TO/LO)$	–	–	95/98	147/147	145/145	92	–	95/95	96	96	$W_4$
$E (TO/LO)$	156/160	158/160	147/167	167/167	166/166	161/166	160/164	157/160	160/161	160	$W_3$
$B_1$	–	–	203	238	–	–	–	190	–	190	$X_3$
$E (TO/LO)$	262/276	256/276	260/278	273/283	260/277	226/232	224/230	226/232	213/224	214/224	$X_5$
$B_2 (TO/LO)$	262/281	260/280	339/369	286/288	262/278	222/237	215/236	212/238	213/215	212/220	$W_2$
$A_1$	–	–	312	312	312	–	–	295	293	294	$W_1$
$E (TO/LO)$	332/352	330/350	335/352	332/352	332/352	325/349	324/346	324/349	–	325/348	$W_4$
$B_1$	–	–	243	401	–	–	–	334	–	–	$W_2$
$B_2 (TO/LO)$	363/384	362/390	371/402	367/393	366/393	370/396	368/292	367/399	367	366/398	$\Gamma_{15}$
$E (TO/LO)$	368/401	366/401	365/387	367/385	365/386	367/399	365/397	368/398	392	365/392	$\Gamma_{15}$

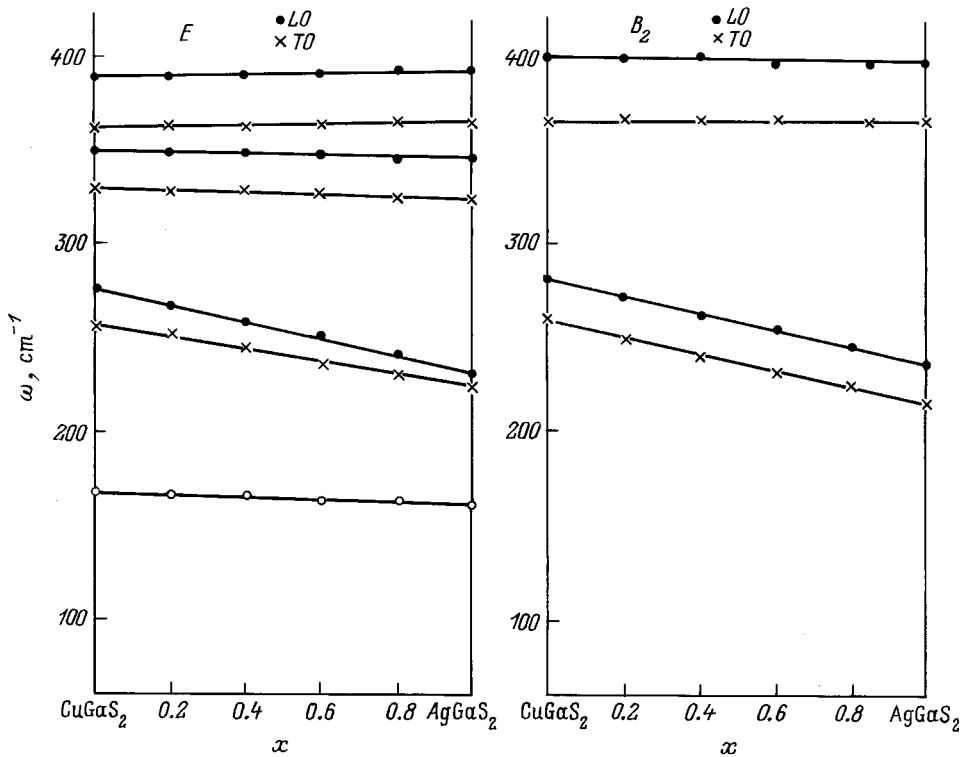


Рис. 1. Концентрационные зависимости частот оптических фононов для твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$ , определенных по ИК спектрам отражения.

( $\perp, \perp$ ) и ( $\parallel, \parallel$ ), в которых по правилам отбора должны проявляться  $E$ - и  $B_2$ -моды. Для повышения точности поляризационных измерений непосредственно перед образцом помещали призму Глана. Направление плоскости поляризации изменялось при помощи пластинки  $\lambda/2$ . Спектральная ширина щелей при измерениях не превышала  $2\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах отражения в поляризации  $E \perp C$  как для соединений, так и для твердых растворов присутствуют по четыре полосы отражения. В то же время в спектре  $E \parallel C$  присутствуют пять полос (при трех возможных по правилам отбора). Появление "лишних" полос в этой поляризации связано с тем, что спектры отражения регистрировали (как указано выше) от плоскости (112), которая с оптической осью составляет угол  $35.3^\circ$ . Это приводит к тому, что поляризация  $E \parallel C$  осуществляется частично ( $\sim 66\%$ ), поэтому в спектрах этой поляризации могут присутствовать ослабленные полосы из спектров поляризации  $E \perp C$  [8–10]. Значения частот оптических фононов и их симметрия для тройных соединений приведены в таблице.

Снятые спектры обрабатывались методом последовательного ДА–К–К анализа, который обладает меньшими погрешностями, чем метод дисперсионного анализа (ДА) и метод Крамерса–Кронига (К–К) в отдельности. В методе ДА–К–К анализа Крамерса–Кронига применяется не к самой функции  $R(\omega)$ , а к функции, значения

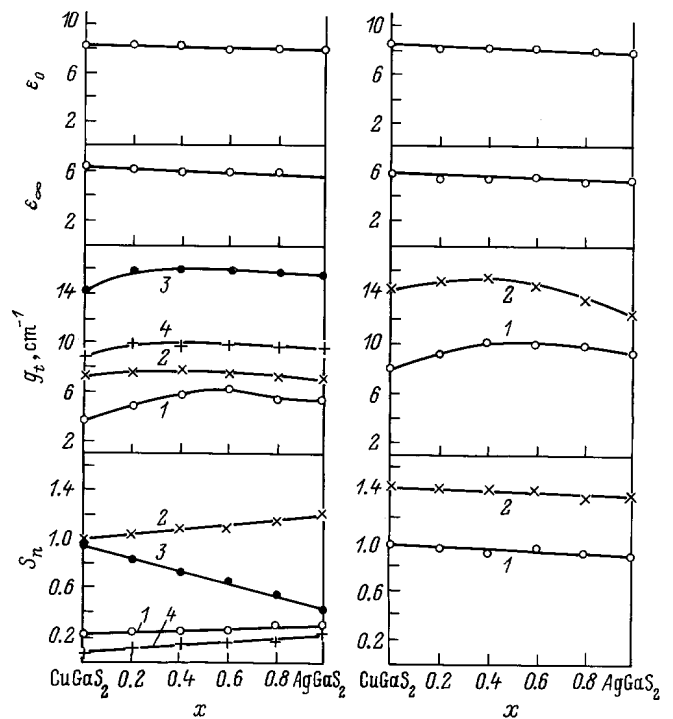


Рис. 2. Концентрационные зависимости ИК интенсивностей ( $S_2$ ) коэффициентов затухания ( $g_l$ ) и диэлектрических постоянных ( $\epsilon_\infty$  и  $\epsilon_0$ ).

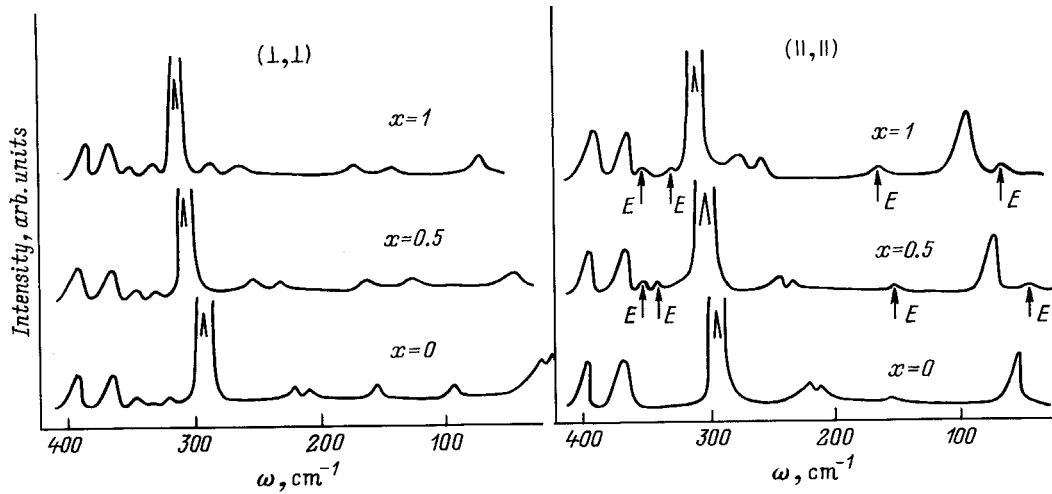


Рис. 3. Спектры КРС соединений  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{AgGaS}_2$  и твердого раствора  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaS}_2$  в поляризациях  $(\perp, \perp)$  и  $(\parallel, \parallel)$ .

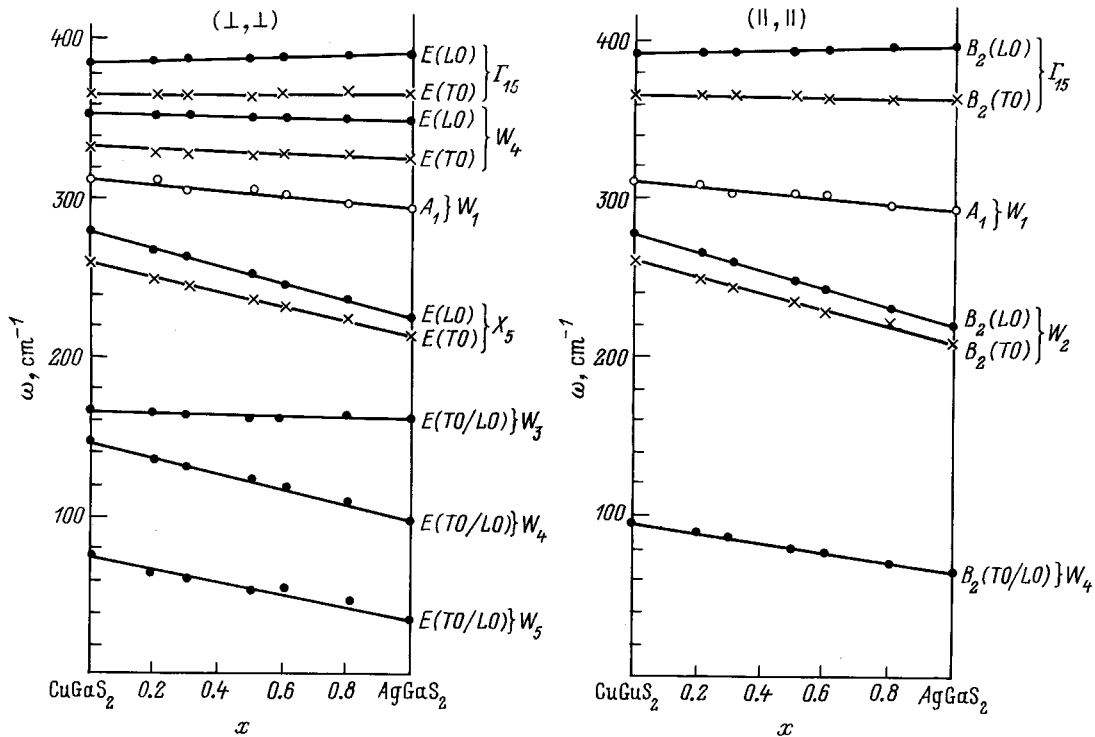


Рис. 4. Концентрационные зависимости частот оптических фононов для твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$ , определенных из спектров КРС.

которой за пределами экспериментального интервала близки к нулю [11]. Такая функция получается после обработки спектров отражения методом ДА, в котором для  $\epsilon(\omega)$  используется выражение

$$\epsilon(\omega) = \frac{\epsilon_\infty \prod (\omega_{l,n} - \omega^2 + i\omega \cdot g_{l,n})}{(\omega_{t,n}^2 - \omega^2 + i\omega g_{t,n})}. \quad (1)$$

Из (1) были определены значения частот продольных ( $\omega_{l,n}$ ) и поперечных ( $\omega_{t,n}$ ) фононов, коэффициенты затухания ( $g_{l,n}$ ;  $g_{t,n}$ ), а также  $\epsilon_\infty$ .

С помощью соотношений

$$S_n = \frac{\epsilon_\infty}{4\pi(\omega_{l,n}^2/\omega_{t,n} - 1)}, \quad (2)$$

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_n 4\pi S_n \quad (3)$$

были рассчитаны ИК интенсивности ( $S_n$ ) и значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_0$ ).

На рис. 1 и 2 показаны зависимости значений параметров, полученных с помощью ДА, совмещенного

с анализом К–К от состава твердых растворов. Из приведенного рисунка видно, что по мере увеличения содержания в твердых растворах  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$  атомов серебра изменения частот оптических фононов для обеих поляризацій носят монотонный характер — они плавно смещаются в низкочастотную область. Аналогичный характер проявляют параметры  $S_n$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$ . Концентрационная зависимость коэффициентов затухания  $g_i$  для всех полос отражения имеет неаддитивный характер.

Спектры КРС соединений  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{AgGaS}_2$  и твердого раствора  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaS}_2$  представлены на рис. 3, а значения частот оптических фононов и их симметрия для тройных соединений приведены в таблице. Присутствие "лишних" полос в геометрии ( $\parallel$ ,  $\parallel$ ) связано с причинами, указанными выше. Самые интенсивные полосы с  $\omega = 312 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{CuGaS}_2$  и  $\omega = 294 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{AgGaS}_2$ , соответствующие колебаниям симметрии типа  $A_1$ , присутствуют в обеих поляризациях, что связано как с причинами, описанными выше, так и с очень большим сечением рассеяния фононов данной симметрии. Аналогичные полосы проявляются и в твердых растворах  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$ .

Идентификация полос для твердых растворов проводилась на основе сравнения их со спектрами ИК отражения и спектрами КРС тройных соединений  $\text{CuGaS}_2$  и  $\text{AgGaS}_2$ . Наиболее интенсивной полосой в твердых растворах (как и в соединениях  $\text{CuGaS}_2$  и  $\text{AgGaS}_2$ ) является полоса, соответствующая колебанию симметрии  $A_1$ . Это чисто анионная полоса и соответствует колебаниям атомов серы при неподвижных остальных атомах. С изменением состава частота ее плавно изменяется от  $312 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{CuGaS}_2$  до  $294 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{AgGaS}_2$ , а интенсивность остается практически неизменной (рис. 4).

Сравнение спектров ИК отражения и спектров КРС твердых растворов со спектрами бинарных аналогов  $A^{IV}B^{VI}$  и частотного положения соответствующих полос позволяет сделать вывод о том, что высокочастотные  $E$ - и  $B_2$ -моды, соответствующие  $\Gamma_{15}$ -модам структуры сфалерита, определяемые колебаниями связи Ga–S, поскольку их частотное положение слабо изменяется с увеличением содержания в твердых растворах атомов серебра. Интенсивность этих полос при этом не изменяется.

Наиболее чувствительными к замещению атомов меди атомами серебра являются низкочастотные полосы  $E$ - и  $B_2$ -мод, соответствующие  $X_5$ -,  $W_4$ - и  $W_2$ -модам структуры сфалерита. Частоты их плавно изменяются с составом  $x$  от частот, характерных для  $\text{CuGaS}_2$ , к частотам, характерным для соединения  $\text{AgGaS}_2$ , при неизменной интенсивности. Из сказанного следует, что указанные моды соответствуют колебаниям связи Cu–(Ag)–S. Оставшиеся моды  $E(X_5)$  и  $B_2(W_4)$  вызваны колебаниями атомов S, Cu и Ag.

Таким образом, проведенные исследования показали, что оптические колебания в твердых растворах  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$  проявляют одномодовый характер.

Работа финансировалась Министерством образования Республики Беларусь.

## Список литературы

- [1] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, electronic structure and applications* (N.Y., 1975).
- [2] I.T. Bodnar, I.V. Bodnar. *Phys. St. Sol. (a)*, **121**, K247 (1990).
- [3] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, И.В. Боднар, Л.Г. Березуцкий. *ФТП*, **28**, 2014 (1994).
- [4] В.В. Бадиков, И.Н. Матвеев, С.М. Пшеничников и др. *Кристаллография*, **26**, 537 (1981).
- [5] J.P. Laurenti. *J. Appl. Phys.*, **56**, 2479 (1984).
- [6] J.P. Kaminov, E. Buchler, J.H. Wernick. *Phys. Rev. B*, **2**, 960 (1970).
- [7] И.В. Боднар, Е.А. Кудрицкая. *Неорг. матер.*, **33**, 408 (1997).
- [8] N. Yamamoto, T. Miyauchi. *Bull. Univ. Osaka Prefect. (a)*, **23**, 147 (1974).
- [9] И.В. Боднар, А.Г. Кароза, Г.Ф. Смирнова, Т.В. Смирнова. *ЖПС*, **53**, 677 (1990).
- [10] И.В. Боднар. *ФТП*, **31**, 49 (1997).
- [11] В.М. Бурлаков, Д.Ф. Рзаев, В.Н. Пыркков. *Препринт ин-та спектроскопии АН СССР (Троицк, 1984)*.
- [12] W.H. Koschel, F. Sorger, Y. Baars. *J. Phys. (France)*, **36**, 177 (1975).
- [13] J.P. Van der Zeil, A.E. Meixner, H.M. Kasper, J.A. Ditzemberger. *Phys. Rev. B*, **9**, 4286 (1974).
- [14] C. Carlone, D. Olego, A. Yayarama, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **22**, 3877 (1980).

Редактор В.В. Чалдышев

## Infra-red reflection spectra and spectra of combination light scattering of $\text{CuGaS}_2$ ; $\text{AgGaS}_2$ compounds and $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$ solid solutions

I.V. Bodnar

Belarus State University  
of Information Science and Radioelectronics,  
220069 Minsk, Belarus