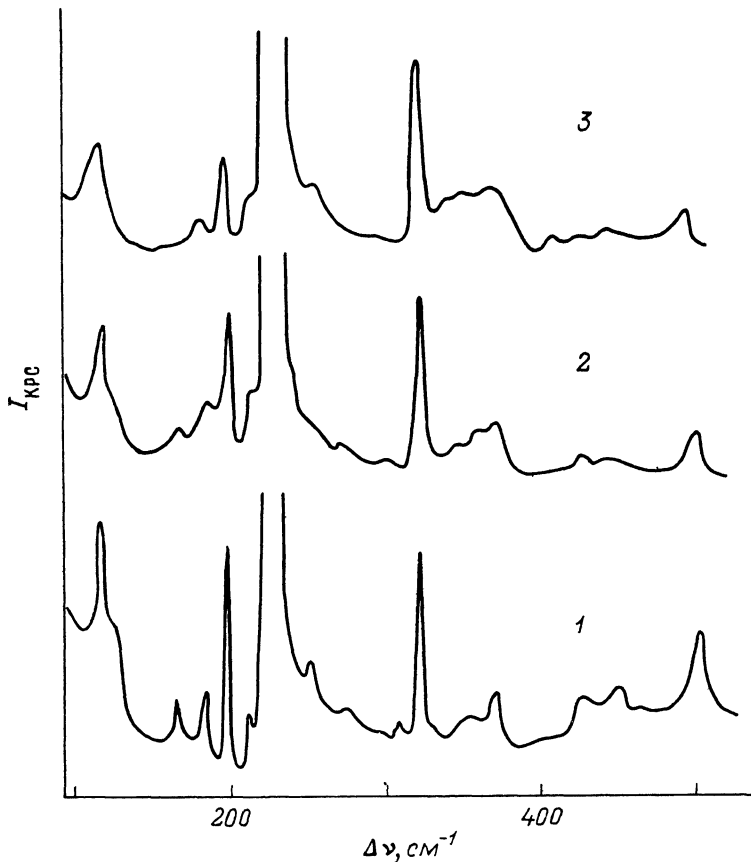


СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МОНОКРИСТАЛЛОВ $ZnAl_{2(1-x)}Ga_{2x}S_4$

Молдовян Н. А., Радауцан С. И., Тигиняну И. М.

Монокристаллы твердых растворов квазибинарной системы $ZnAl_{2(1-x)}Ga_{2x}S_4$ представляют собой широкозонные ($E_g \sim 4$ эВ) фотопроводники, перспективные для разработки на их основе детекторов ультрафиолетового излучения. Соединение $ZnAl_2S_4$ кристаллизуется в структуре шпинели, в то время как $ZnGa_2S_4$ — в дефектной (т. е. содержащей стехиометрические пустоты в катионной подрешетке) алмазоподобной решетке с пространственной группой S_4^3 [1, 2]. Та



Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов $ZnAl_{2(1-x)}Ga_{2x}S_4$ при $x=0.1$ (1), 0.2 (2) и 0.4 (3).

кая же решетка характерна для твердых растворов $ZnAl_{2(1-x)}Ga_{2x}S_4$ при $x \geq 0.1$. Ранее [2] были опубликованы данные о спектрах инфракрасного поглощения указанных материалов, приготовленных в виде поликристаллических порошков.

В данном сообщении приводятся результаты исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) на монокристаллических образцах $ZnAl_{2(1-x)}Ga_{2x}S_4$, полученных методом иодидного транспорта. КРС измерялось в 90-градусной геометрии с использованием спектрометра ДФС-52 и лазерного излучения с длиной волны 632.8 нм. Фотоприемником служил ФЭУ-79, работающий в режиме счета квантов.

На рисунке показаны спектры КРС (стоксовы компоненты) монокристаллов $ZnAl_{2(1-x)}Ga_{2x}S_4$ для значений $x=0.1, 0.2$ и 0.4. Как и в изоструктурном соеди-

нении ZnGa_2S_4 [3], в полученных спектрах преобладает полоса вблизи 230 см^{-1} , связанная с так называемой «дыхательной» модой [4]. Обращает на себя также внимание уширение полос КРС с увеличением содержания галлия в образцах.

Известно, что спектр оптических фононов соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{IV}}$ с пространственной группой S_4^2 состоит при $\mathbf{k}=0$ из мод $3A+5B+5E$, которые все активны в комбинационном рассеянии [3, 4]. Упомянутая выше дыхательная мода представляет собой наиболее низкочастотную моду A -симметрии и обусловлена колебаниями четырех атомов анионов, окружающих стехиометрическую пустоту. Сопоставление с данными для ZnGa_2S_4 [3] показывает, что в твердых растворах $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Ga}_{2x}\text{S}_4$ хорошо выделяется и другая мода A -симметрии с частотой 320 см^{-1} . Что касается других мод, то наиболее интересным представляется наличие в спектре КРС $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Ga}_{2x}\text{S}_4$ полосы вблизи 500 см^{-1} , интенсивность которой падает с уменьшением содержания алюминия в образцах.

В ZnGa_2S_4 самая высокочастотная полоса КРС находится при $\Delta\nu_1=399 \text{ см}^{-1}$ и обусловлена, согласно [3], B_{LO} -модой. Предположим, что основной вклад в образование этой моды помимо анионов дают колебания атомов галлия. Тогда частота аналогичной моды $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Ga}_{2x}\text{S}_4$, связанной с колебаниями атомов алюминия, может быть оценена в рамках модели несвязанных тетраэдров [3] по формуле

$$\Delta\nu_2 = \Delta\nu_1 \left[\frac{m_{\text{Ga}}}{m_{\text{Al}}} \left(\frac{3m_{\text{S}} + 4m_{\text{Al}}}{3m_{\text{S}} + 4m_{\text{Ga}}} \right) \right]^{1/2},$$

где m_{S} , m_{Ga} и m_{Al} — массы соответствующих атомов (соотношение силовых констант связи считается близким к единице). В результате оценки получается значение $\Delta\nu_2 \simeq 500 \text{ см}^{-1}$, что хорошо коррелирует с частотой самой высокоэнергетичной полосы в спектрах КРС кристаллов $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Ga}_{2x}\text{S}_4$. Это обстоятельство наряду с зависимостью интенсивности этой полосы КРС от состава указывает на определяющую роль атомов алюминия в формировании колебательной моды с частотой $\simeq 500 \text{ см}^{-1}$.

Явление уширения полос спектров КРС в монокристаллах твердых растворов $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Ga}_{2x}\text{S}_4$ с ростом x обусловлено, на наш взгляд, разупорядочением в катионной подрешетке по позициям цинка и галлия, поскольку эти изопериодичные катионы имеют близкие значения таких параметров, как ионный радиус, электроотрицательность, атомная масса. Отметим, что аналогичное уширение полос КРС с ростом x обнаружено ранее в твердых растворах системы $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ [5].

Таким образом, спектры КРС монокристаллов твердых растворов $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Ga}_{2x}\text{S}_4$ отражают специфику кристаллической структуры образцов, для которой характерны наличие стехиометрических пустот и частичное разупорядочение атомов в катионной подрешетке.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М., 1968. 268 с.
- [2] Haeuseler H., Cansiz A. // Z. Naturf. 1983. V. B38. N 3. P. 311—316.
- [3] Lottici P. P., Razzetti C. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. N 18. P. 3449—3456.
- [4] Miller A., Makinnon A., Weaire D. // Sol. St. Phys. 1981. V. 36. P. 119—175.
- [5] Lottici P. P., Razzetti C. // J. Molecul Struct 1984. V. 115. P. 133—136.

Институт прикладной физики
АН Молдовы
Кишинев

Получено 4.06.1991
Принято к печати 17.06.1991