

Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов GaSe, подвергнутых воздействию лазерного облучения

© А. Байдуллаева[¶], З.К. Власенко, Б.К. Даулетмуратов, Л.Ф. Кузан, П.Е. Мозоль

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 23 июня 2004 г. Принята к печати 12 июля 2004 г.)

Проведен анализ особенностей кристаллической структуры слоистых кристаллов GaSe различных политипных модификаций. Рассмотрена возможность идентификации фазовых переходов, происходящих при изменении температуры, давления и состава, методом резонансного комбинационного рассеяния света. Исследовано влияние высокотемпературного отжига и импульсного лазерного облучения на спектры комбинационного рассеяния света. Обнаружено образование областей с другим политипным составом и областей с остаточным напряжением после импульсного лазерного облучения.

1. Введение

Монокристаллы селенида галлия, как и весь класс слоистых кристаллов, характеризуются сильно выраженной структурной анизотропией, которая приводит к квазидвумерному характеру колебательных состояний и наиболее ярко проявляется во всех свойствах, определяемых фононной подсистемой кристалла. Основным и наиболее интересным свойством их структуры, определяющим большую анизотропию физических свойств, является чередование пакетов атомных плоскостей (слоев), связанных между собой слабыми силами типа Ван-дер-Ваальса, в то время как силы связи внутри слоев имеют ионно-ковалентный характер. Такие особенности структуры вызывают интерес исследователей к вопросу, как и в какой мере сказывается на энергетических спектрах слоистых кристаллов, и в частности на их колебательных спектрах, наличие слабой связи между слоями.

Основной структурной единицей GaSe является элементарный слой с двумя молекулами (четырьмя атомами) в элементарной ячейке. Атомы располагаются в плоскостях, перпендикулярных оси C в последовательности Se—Ga—Ga—Se, таким образом, что каждый слой селенида галлия составлен из двух плоскостей атомов Ga, окруженных с двух сторон единичными плоскостями атомов Se. Расположение атомов внутри слоя соответствует точечной группе симметрии D_{3h}^1 , при этом три аниона вместе с атомом металла образуют тетраэдр.

В зависимости от типа упаковки отдельных слоев и количества их в элементарной ячейке кристаллы GaSe могут иметь структуру, соответствующую различным политипным модификациям. Для GaSe известно четыре политипа (ϵ , β , γ , δ) [1–4]. Образование того или иного политипа или смеси нескольких существенным образом зависит от метода получения монокристаллов [5,6].

Так, методом Чохральского и Бриджмена получают в основном ϵ -политип [7]. Газотранспортные реакции также дают ϵ -политип с большим количеством дефектов

упаковки [6]. Методом вакуумной возгонки получают игольчатые кристаллы ϵ -, γ -, δ -модификаций [8,9]. Монокристаллы β -политипа удается получить в редчайших случаях, причем встречаются они только среди игольчатых кристаллов, выращенных методом вакуумной возгонки или газотранспортных реакций с малой концентрацией J [10].

Таким образом, тот или иной политип GaSe в чистом виде встречается крайне редко, и, как правило, кристаллы представляют собой смесь ϵ - и γ -политипов. Кроме того, кристаллы всех политипов составлены из идентичных слоев и отличаются только слабыми силами межслоевого взаимодействия, поэтому различия в интенсивностях линий политипов в спектрах комбинационного рассеяния света проявляются незначительно, а большинство мод, которые становятся разрешенными при переходе от β - к ϵ - и γ -политипу, обладают слабой активностью.

В ряде кристаллов обнаружены фазовые переходы при увеличении гидростатического давления, приводящие к перестройке фононной и электронной подсистем кристалла. Так, при исследовании спектров поглощения GaSe при давлении 5.2 кбар наблюдалось скачкообразное изменение формы края поглощения с последующим изменением знака и величины dE_g/dp [11]. Это интерпретируется как превращение одного политипа GaSe в другой. При анализе спектров поглощения и интерференционных картин в спектрах пропускания GaSe в диапазоне давлений 1–5.53 кбар получены дополнительные доказательства происходящих политипных превращений, а именно внутриволитипного превращения при повышении давления от 2.79 до 3.35 кбар и межполитипного превращения при повышении давления от 4.34 до 4.71 кбар [12]. Эта интерпретация подтверждается также анализом зависимости энергетического положения экситонной линии от давления [13]. Исследования спектров резонансного комбинационного рассеяния света (КРС) в GaSe при изменении ширины запрещенной зоны гидростатическим давлением показали, что аномальное поведение интенсивностей полос резонансного КРС неполярных колебаний, которое состоит в уменьшении интенсивности отдельных полос, обусловлено

[¶] E-mail: baidulla@yahoo.com

фазовыми переходами, происходящими при увеличении давления [14].

Заслуживает внимания концентрационный фазовый переход, наблюдавшийся в смешанных кристаллах $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ при изменении их состава. Кристаллическая структура этих соединений полиморфная и зависит от концентрации x . Кристаллы $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ при $x \geq 0.6$ образуют лишь β -модификацию, а при $x \leq 0.4$ имеет место смесь различных модификаций (преимущественно ε и γ). В области концентраций $0.2 < x < 0.3$ наблюдается скачкообразное изменение спектров КРС смешанных кристаллов, которое вызвано структурными фазовыми переходами $\varepsilon \leftrightarrow \beta$ с изменением симметрии кристалла [15]. Измерения спектров КРС и инфракрасного отражения света [16], а также изучение дифракции рентгеновских лучей [17] указывают на существование в твердых растворах $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ двух концентрационных фазовых переходов: $\beta \rightarrow \gamma$ при $x \approx 0.6$ и $\gamma \rightarrow \varepsilon$ при $x \approx 0.97$.

Таким образом, полная идентификация политипов очень сложна, требует применения целого комплекса исследований. Но, учитывая то обстоятельство, что при фазовом переходе происходит перестройка как фоновой, так и электронной подсистем кристалла, для идентификации различных политипов успешно используется метод резонансного КРС.

При резонансном КРС, когда энергия возбуждающего света приближается к энергии электронного перехода исследуемого кристалла, интенсивности полос КРС увеличиваются. Сечение резонансного КРС определяется двумя факторами: электрон-(экситон)-фотонным и электрон-фононным взаимодействиями. Относительные интенсивности различных полос в спектре резонансного КРС какого-либо вещества зависят от констант электрон-фононного взаимодействия.

В настоящее время используются несколько способов достижения резонансных условий возбуждения спектров КРС. Во всех способах варьируется функция электрон-фононного взаимодействия вследствие изменения разности энергий электронного перехода и кванта возбуждающего света. Такие изменения производятся либо перестройкой частоты возбуждающего света, либо смещением энергии электронного перехода температурой, составом вещества или гидростатическим давлением.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В экспериментах использовались монокристаллы ε -GaSe, выращенные методом Бриджмена. Спектры КРС возбуждались линией 6470.2 \AA Кг-лазера и регистрировались с помощью двойного монохроматора ДФС-24. Рассеянный свет собирался под прямым углом к возбуждающему излучению, которое падало на грань естественного скола монокристалла, перпендикулярно оси C . Все измерения проведены при комнатной температуре.

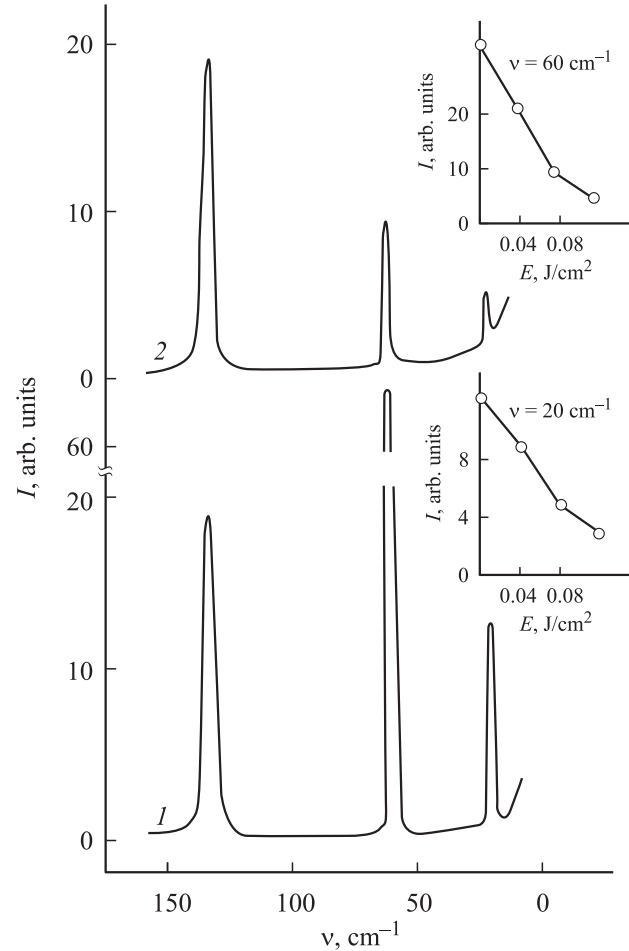


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света отождествленных кристаллов GaSe до (1) и после (2) облучения импульсами излучения рубинового лазера. На вставках — изменение интенсивности полос 20 и 60 cm^{-1} от дозы лазерного излучения.

Образцы облучались при комнатной температуре многомодовым рубиновым лазером ($\hbar\omega = 1.78 \text{ эВ}$) наносекундной длительности ниже порога разрушения образца. Излучение лазера гомогенизировалось с помощью кварцевого диффузора.

На рис. 1 представлены спектры резонансного КРС исходного 1 монокристалла ε -GaSe и облученного 2 максимальной дозой излучения многомодового рубинового лазера, не приводящего к разрушению поверхности кристаллов. С возрастанием дозы облучения интенсивности полос КРС перераспределяются. На вставках (рис. 1) показана динамика изменения интенсивностей полос 20 и 60 cm^{-1} при увеличении дозы облучения. Наблюдается значительное уменьшение интенсивностей полос 20 (E') и 60 (E'') cm^{-1} , причем последняя уменьшается значительно быстрее. Так, при плотности энергии излучения 0.1 Дж/см^2 интенсивность полосы 60 (E') cm^{-1} уменьшилась в 7 раз, а полосы 20 (E'') cm^{-1} только в 4 раза. Интенсивности остальных полос в спектре резонансного КРС практически при лазерном облучении не изменяются. Аналогичная картина наблюда-

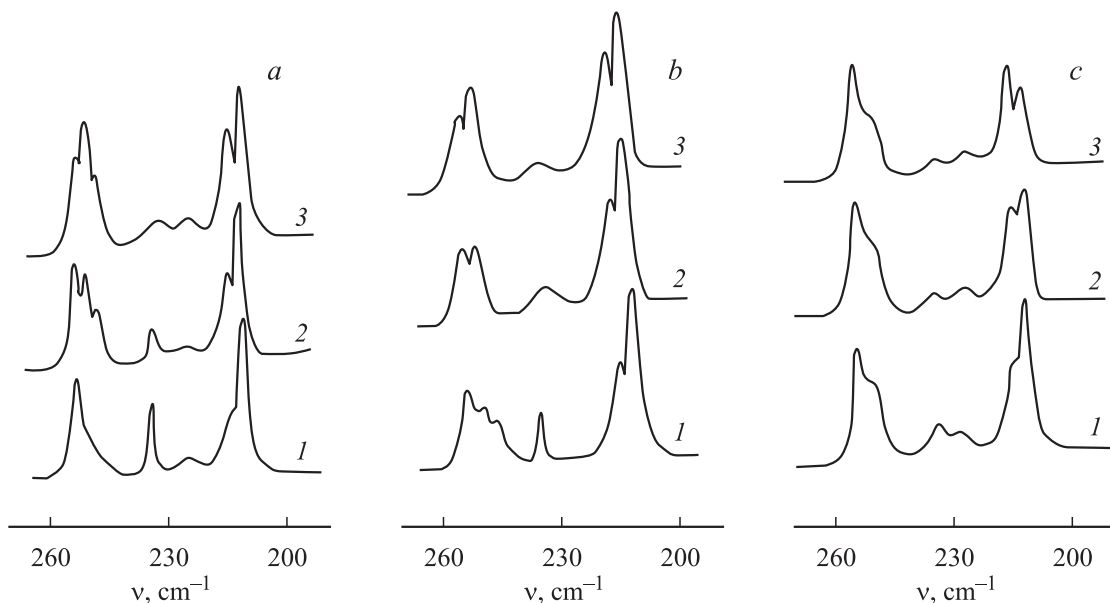


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света неотожженных кристаллов GaSe (*a*); Ga_{0.95}Se_{1.05} (*b*); Ga_{1.05}Se_{0.95} (*c*) — до (кривые 1) и после (кривые 2 и 3) облучения импульсами излучения рубинового лазера дозой 0.04 и 0.08 Дж/см² соответственно.

лась в [13], где исследовались спектры резонансного КРС при изменении ширины запрещенной зоны гидростатическим давлением. С увеличением давления интенсивность полосы 60 см⁻¹ резко уменьшалась, а полоса 20 см⁻¹ ослаблялась значительно меньше. При давлении 4.35 кбар полоса 20 см⁻¹ ослаблялась в 3 раза, а полоса 60 см⁻¹ исчезла полностью. Как правило, в случае приближения энергии возбуждающей лазерной линии ко дну зоны проводимости в стоковой области возрастает интенсивность всех линий (относительные интенсивности меняются незначительно), либо сечение рассеяния на продольных полярных колебаниях сильно увеличивается. Для GaSe хорошо известна классификация всех колебаний по типам симметрии [16,17], поэтому наблюдаемое в спектрах (рис. 1) изменение интенсивностей полос объяснить обычным поведением полос КРС невозможно.

Результаты воздействия лазерного излучения аналогичны воздействию гидростатического давления, но они необратимы. Характер изменения интенсивностей полос резонансного КРС с давлением полностью воспроизводится при возрастании и понижении давления, тогда как после воздействия лазерного облучения в объеме кристалла образуются области с остаточным напряжением.

На рис. 2 приведены спектры КРС исходных (1) и облученных (2), (3) неотожженных монокристаллов GaSe (*a*), а также выращенных с избытком или недостатком Ga(Ga_{1.05}Se_{0.95} (*c*) и Ga_{0.95}Se_{1.05} (*b*)). Исходные образцы обладают идентичными спектрами, несколько отличающимися в области 210–215 и 247–254 см⁻¹.

Полосы КРС 247 и 254 см⁻¹ идентифицированы как моды $A_2''(LO)$ и $E'(LO)$ соответственно, частоты которых можно измерить только при распространении фононов

вдоль соответствующих осей симметрии. Для произвольного направления распространения фонона под углом Θ к оси C кристалла наблюдаемая нормальная мода будет представлять собой суперпозицию мод $A_2''(LO)$ и $E'(LO)$ и иметь промежуточную частоту.

Моды $A_2(TO)$ 235 см⁻¹ и $E'(TO)$ 215 см⁻¹ также могут смешиваться и образовывать новую моду с промежуточной частотой [18]. Полосы с частотой 211 и 215 см⁻¹ относятся к модам E'' и $E'(TO)$. Резонансное поведение их в геометрии ZZ , где оба этих колебания запрещены, отличается рядом особенностей. Так, далеко от состояния резонанса полоса 211 см⁻¹ преобладает в спектре КРС, а полоса 215 см⁻¹ совсем не наблюдается. В геометрии XX, YX , где полоса 211 см⁻¹ запрещена правилами отбора, а 215 см⁻¹ разрешена, интенсивность этих полос примерно одинаковая [18]. По мере приближения к резонансу интенсивность полосы 211 см⁻¹ в поляризации ZZ уменьшается и начинает проявляться полоса 215 см⁻¹. В состоянии резонанса в спектре КРС четко проявляется лишь полоса 215 см⁻¹ [17].

Нарушение правил отбора обусловлено тем, что при достижении состояния резонанса начинает преобладать рассеяние, зависящее от направления распространения фонона. Наличие в монокристаллах GaSe большого количества дефектов упаковки вдоль оси C приводит к нарушению периодичности структуры в данном направлении и нарушению закона сохранения импульса, что и приводит к невыполнению правил отбора. Аналогичное резонансное поведение обнаруживают и полосы 247 и 254 см⁻¹.

Спектры КРС отожженных монокристаллов GaSe (рис. 1, кривая 1) не являются характерными для основной массы исследованных образцов. Как правило, они имеют вид, идентичный приведенному на рис. 1,

кривая 2 (полоса 135 см^{-1} превосходит по интенсивности полосу 60 см^{-1}). Ранее показано, что интенсивность полосы 60 см^{-1} зависит обратно пропорционально от величины внешнего гидростатического давления или локальных напряжений в кристалле. Высокотемпературный термический отжиг уменьшает локальные напряжения, что приводит к значительному возрастанию интенсивности этой полосы (рис. 1, кривая 1).

После облучения кристаллов GaSe импульсами излучения многомодового рубинового лазера ($\hbar\omega = 1.78\text{ эВ}$) с плотностью мощности ниже порога разрушения поверхности образцов для стехиометрического состава и при отклонении от стехиометрии интенсивность полосы 60 см^{-1} изменяется, как и в отожженных образцах.

В спектрах КРС GaSe и $\text{Ga}_{0.95}\text{Se}_{1.05}$ после облучения возрастает интенсивность полосы 215 см^{-1} , при этом интенсивность полосы 211 см^{-1} заметно не изменяется. Возрастает интенсивность полосы 249 см^{-1} , которая после облучения превышает по интенсивности полосу 254 см^{-1} (рис. 2, *a, b*, кривые 1–3).

В спектрах КРС монокристаллов $\text{Ga}_{1.05}\text{Se}_{0.95}$ после облучения интенсивность полосы 215 см^{-1} не изменяется, но значительно уменьшается интенсивность полосы 211 см^{-1} , а в области спектра $247\text{--}254\text{ см}^{-1}$ заметных изменений не наблюдается (рис. 2, *c*, кривые 1–3).

Как показано ранее, полоса 249 см^{-1} представляет собой смешанное колебание $A(LO)$ 247 см^{-1} и $E(LO)$ 254 см^{-1} , а полоса 228 см^{-1} образована суперпозицией $A_2'(TO)$ 235 см^{-1} и $E'(TO)$ 215 см^{-1} колебаний. Возрастание интенсивности смешанных колебаний в области 249 и 228 см^{-1} , связанных с полярными A – E -фононами, вызвано изменением спектральной активности мод $A(TO)$ 235 см^{-1} и $E(LO)$ 254 см^{-1} при переходе от ε - к γ -политипу [14].

Таким образом, облучение кристаллов ε -GaSe импульсами излучения многомодового рубинового лазера с плотностью мощности ниже порога разрушения поверхности образцов приводит к следующему: 1) образованию в кристаллах областей с другим политипным составом (γ -политипа), о чем свидетельствуют уменьшение интенсивности полосы 20 см^{-1} (межслоевого колебания) и возрастание интенсивности смешанных колебаний 249 и 228 см^{-1} , сопровождающееся уменьшением интенсивности полосы 235 см^{-1} ; 2) созданию в образцах областей с остаточным напряжением, что подтверждается уменьшением интенсивности полосы 60 см^{-1} .

Список литературы

- [1] K. Schubert, E. Dorre. *Naturwissenschaften*, **40**, 604 (1953).
- [2] F. Jellinek, H. Hahn. *Z. Naturforsch.*, **166**, 713 (1961).
- [3] A. Kuhn, R. Chevalier, A. Rimsky. *Acta Crystallorg.*, **81B**, 2841 (1975).
- [4] K. Schubert, E. Dorre, M. Kluge. *Z. Naturforsch.*, **46**, 216 (1955).
- [5] J.C. Terhell, R.M. Leith. *Phys. Status Solidi A*, **5**, 719 (1971).
- [6] A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier. *Phys. Status Solidi A*, **31**, 469 (1975).

- [7] А.И. Балицкий, А.С. Крочук, И.М. Стахира, А.В. Франив. *ФТТ*, **24**, 76 (1982).
- [8] J.C. Terhell, R.M. Lieth. *J. Cryst. Growth*, **16**, 54 (1972).
- [9] A. Pollan, K. Kunk, A. Kuhn. *Sol. St. Commun.*, **19**, 1079 (1976).
- [10] F. Auticn, J.L. Brebner, E. Maser. *Phys. Status Solidi*, **31**, 129 (1969).
- [11] V.V. Panfilov, S.I. Subbotin, L.F. Vereshchagin, I.I. Ivanov, R.T. Molchanova. *Phys. Status Solidi*, **72B**, 823 (1975).
- [12] S.I. Subbotin, V.V. Panfilov, R.T. Molchanova. *Phys. Status Solidi*, **39A**, 357 (1977).
- [13] Г.Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов, Э.И. Мирзоев. *ФТТ*, **22**, 3153 (1980).
- [14] Е.А. Виноградов, Г.Н. Жижин, Н.Н. Мельник, С.И. Субботин. *ФТТ*, **22**, 2240 (1980).
- [15] Е.М. Гамару, Б.С. Задохин, А.Н. Старухин. *ФТТ*, **20**, 2240 (1978).
- [16] N.M. Gasanly, A.F. Goncharov, N.N. Melnik, A.S. Ragimov. *Phys. Status Solidi*, **120B**, 137 (1983).
- [17] N.M. Gasanly, N.N. Melnik, V.I. Tegirov, A.A. Yushin. *Phys. Status Solidi*, **135B**, K107 (1986).
- [18] R.M. Holf, J.C. Irwin. *Phys. Rev.*, **10B**, 3464 (1974).

Редактор Л.В. Беляков

Raman spectra of GaSe monocrystals subjected action of a laser irradiation

A. Baidullaeva, Z.K. Vlasenko, B.K. Dauletmuratov, L.F. Cuzan, P.E. Mozol'

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor physics, National Academy of Sciences, Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

Abstract Features of a crystalline structure of GaSe layered crystals have been for various polytype modifications. The opportunity of identification of the phase transitions occurring at the change of the temperature, pressure and structure, was considered by Raman scattering method. The influence of high-temperature annealing and a pulse laser irradiation on Raman spectra was investigated. Formation of areas with another polytype structure and areas with residual stresses after the pulse irradiation was revealed.