

## ВЫРАЩИВАНИЕ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$

Боднарь И.В., Боднарь И.Т., Викторов И.А., Кушнер Т.Л., Образцова О.Н.  
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

Сложные полупроводниковые соединения  $\text{I} - \text{III}_n - \text{VI}_m$  (где  $n = 3,5$ ;  $m = 5,8$ ) образующиеся на разрезах  $\text{A}_2\text{C}^{\text{VI}} - \text{B}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_3$ , привлекают к себе внимание, что связано с возможностями использования их в полупроводниковой и квантовой электронике [1-3]. Указанные соединения начинают широко изучаться как один из главных подходов в управлении фундаментальными свойствами тройных халькогенидов. Большинство этих соединений кристаллизуются в тетрагональной структуре халькопирита, причем предполагается, что вакансии упорядоченно занимают места в узлах кристаллической решетки таким образом, чтобы выполнялось правило четырех электронов на узел. Поэтому их называют соединениями с упорядоченными вакансиями.

В данной работе представлены результаты выращивания монокристаллов тройного соединения  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  и исследование их структуры и оптических свойств.

Предварительно кристаллы соединения  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  синтезировали двухтемпературным методом. Полученные слитки были использованы для выращивания монокристаллов  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  методом Бриджмена – Стокбаргера. Для этого их перегружали в графитизированные двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула имела небольшую конусность в области расплава и заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки. Температуру в зоне расплава поддерживали 1420 - 1440 К, в зоне отжига  $\sim 1100 - 1120$  К. Ампулу в печи с расплавом выдерживали в течение  $\sim 24$  ч (для гомогенизации расплава), а затем опускали ее через фронт кристаллизации в нижнюю зону со скоростью  $\simeq 0.26$  мм/ч при градиенте температуры  $\sim 30 - 40$  К/см.

В начальной стадии процесса выращивания были подобраны условия получения монокристаллической затравки. Для образования затравки часть расплава (длина участка  $\simeq 5 - 7$  мм) закристаллизовывали путем опускания ампулы, а затем в течение 72 ч проводили ее рекристаллизационный отжиг. На сформированной таким образом монокристаллической затравке проводили выращивание монокристаллов  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ . После кристаллизации всего расплава полученные кристаллы отжигали в течение 150 ч. Указанные условия позволили вырастить монокристаллы  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  диаметром 14 мм и длиной до 50 мм.

Состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке “Самса – MBX”. Относительная погрешность определения компонентов не превышала 5%. Результаты анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах ( $\text{Cu} : \text{Ga} : \text{Se} = 7.05 : 35.75 : 57.00$  ат.%) хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте ( $\text{Cu} : \text{Ga} : \text{Se} = 7.15 : 35.71 : 57.14$  ат.%) и не наблюдается значительных отклонений в составе в различных точках кристалла, что свидетельствует об их однородности.

Структуру и равновесность монокристаллов устанавливали рентгеновским методом, которой проводили на дифрактометре ДРОН – 3 М (медное фильтрованное излучение). Образцы для рентгеновских исследований готовили прессованием растертых в порошок кристаллов. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании и прессовании кристаллов, их отжигали в вакууме при 650 К в течение 3 ч.

Дифрактограммы, снятые на образцах из разных участков монокристаллов, соответствовали структуре халькопирита (рис. 1). Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов по рефлексам при углах  $2\theta > 60^\circ$ , оказались равными  $a = 5.479 \pm 0.001 \text{ \AA}$  и  $c = 10.945 \pm 0.005 \text{ \AA}$ , что согласуется с известными данными для этого вещества [2,4,5]. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности выращенных монокристаллов.

Температуры фазовых превращений определяли с помощью дифференциального термического анализа (ДТА). На кривых нагревания и охлаждения имеется один тепловой эффект. Из полученных термограммы можно сделать заключение, что плавления этого соединения происходит в интервале температур (по кривым нагревания –  $1342 \div 1359$ , по кривым охлаждения –  $1350 \div 1359 \text{ К}$ ) Наши хорошо согласуются с данными [6], но отличаются от результатов, приведенных в работах [4,7]. Такие отличия в температурах и

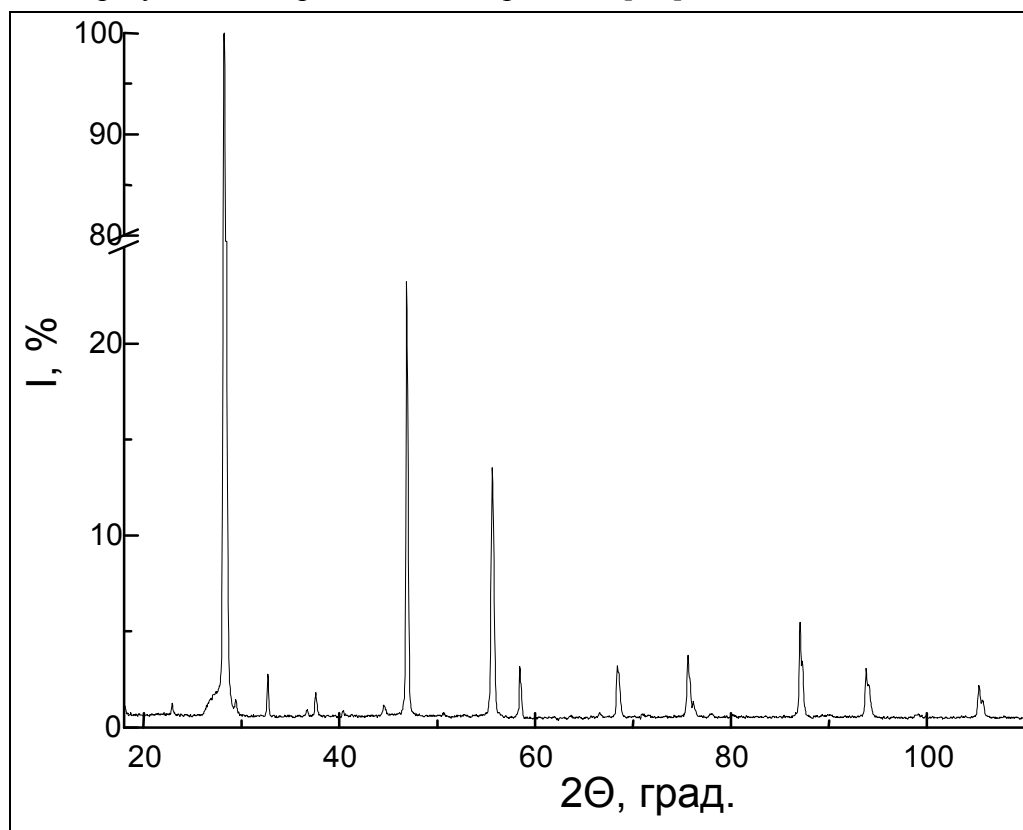
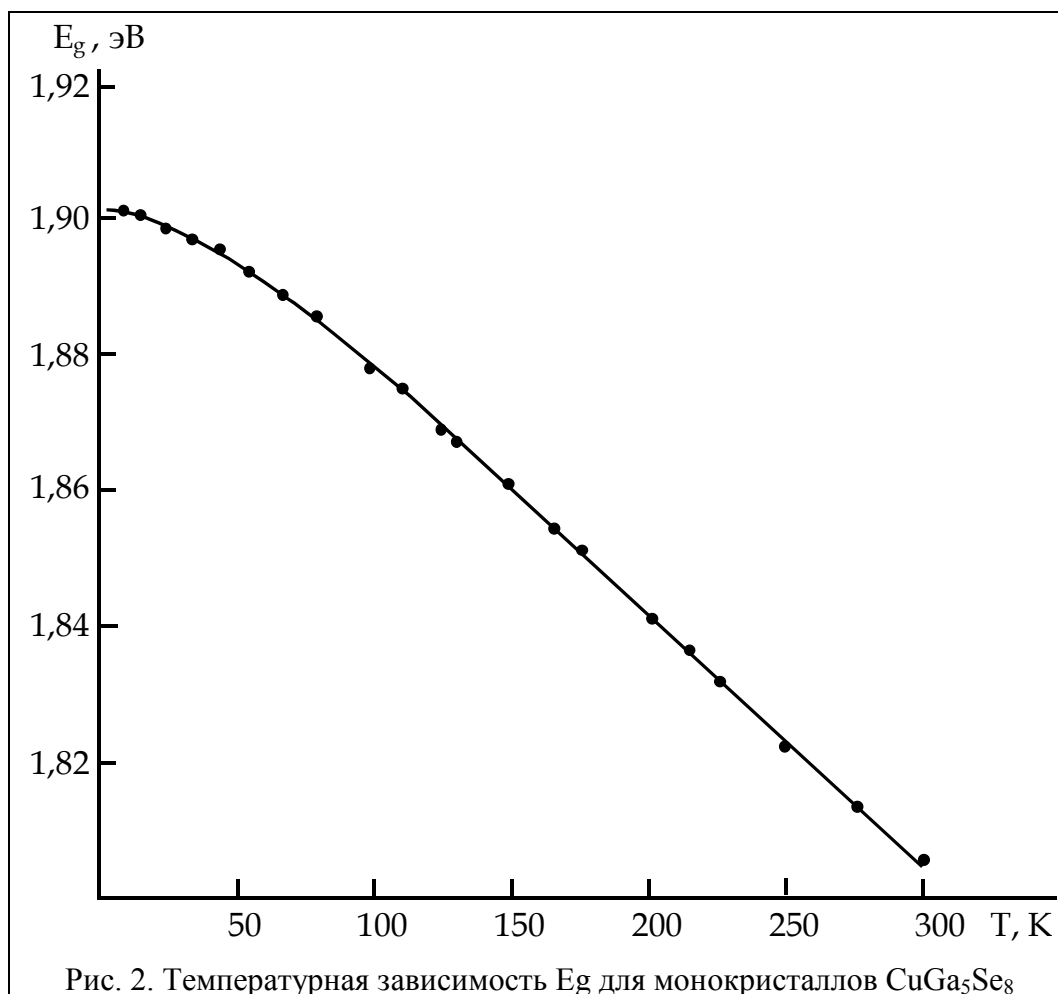


Рис.1. Дифрактограмма тройного соединения  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ .

характере плавления можно связать с различными методами получения указанных кристаллов и степенью их гомогенности.

На выращенных монокристаллах проведены измерения спектров пропускания и отражения в области края фундаментального поглощения. Спектры регистрировали на спектрофотометре “Perkin-Elmer-Lambda-19” в области температур  $10 - 300 \text{ К}$ . По спектрам пропускания (T) и отражения (R) рассчитывали коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце

Известно, что тройные соединения  $\text{I} - \text{III}_n - \text{VI}_m$ , как и соединения  $\text{I} - \text{III} - \text{VI}_2$ , являются материалами с прямыми межзонными переходами, поэтому ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости  $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$  от энергии фотона ( $\hbar\omega$ ) до пересечения с осью абсцисс. Указанные зависимости при различных



температурах имеют ярко выраженные прямолинейные участки, что свидетельствует (как и рентгеновские данные) о равновесности и однородности выращенных монокристаллов.

Значения энергий  $E_g$  для соединения  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  равны 1.805 эВ (300 К), 1.885 эВ (80 К) и 1.905 эВ (10 К). Температурная зависимость  $E_g$  для монокристаллов  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  представлена на рис. 2. Из результатов приведенных на рисунке видно, что ширина запрещенной зоны в интервале температур 130 – 300 К линейно уменьшается с коэффициентом  $dE_g/dT = - 3.6 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. В интервале температур 10 – 130 К эта зависимость нелинейна с коэффициентом  $dE_g/dT = - 3.2 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Полученные нами значения  $E_g$  для соединения  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  удовлетворительно согласуются с результатами работ [2, 4, 5].

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (проект № 03-6314).

#### Список литературы

1. И.В Боднаръ, Е.С. Дмитриева, С.Е. Никитин, В.Ю. Рудь и др. ФТП. **38**,10, 1228 (2004).
2. G. Marin, R. Marguez, R. Guevara et al. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, Suppl. 39 – 1, 44 (2000).
3. И.В. Боднаръ, В.Ю. Рудь, Ю.В. Руд, М.В. Якушев. ФТП. 2002. **36**. № 10. С. 1211 – 1214.
4. L. Duran, S.M. Wasim, C.A. Durante Rincon et al. Phys. Stat. Sol. (a). **199**. 2. 220 (2003).
5. G. Marin, S.M. Wasim, C. Rincon et al. J. Appl. Phys. **95**. 12. 8280 (. 2004).
6. Л.С. Палатник, Е.К. Белова. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. **3**. 12. 2194 (1967).
7. J.C. Mikkelsen. J. Electron. Mater. **10**. 3. 541 (1981).