UDC **538.9**

რეზონანსული რამანის გაბნევის შესწავლა განსხვავებული სტრუქტურის, ზონური აღნაგობისა და შემადგენლობის ნახევარგამტარებში

სერგო გოთოშია, ლამარა გოთოშია რ. აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი,

ანოტაცია:

სუფთა მინერალ α-HgS, GaP და შერეულ ნახევარგამტარ ZnTeSe შესწავლილი იქნა რეზონანსული რამანის გაბნევა საღებავის ლაზერით, ასევე არგონის, კრიპტონის,, IAG:Nd, He-Ne და He-Cd ლაზერების დისკრეტული ტალღის სიგრძეების აგზნებით. აღმოჩნდა რომ GaP-ში რეზონანსი ორი მექანიზმით მიმდინარეობს: ძალიან სუსტი არაპირდაპირი ზონის და უფრო ინტენსიური პირდაპირი ზონის მექანიზმით. რეზონანს ადგილი აქვს α-HgS-შიც, რომელიც სტრუქტურულად განსხვავდება GaP-საგან; ეს რეზონანსი სუსტია ვიდრე პირდაპირი ზონის რეზონანსი GaP-ში. ჩვენი აზრით, α-HgS-ის რეზონანსის მექანიზმში წვლილი შეაქვს სუსტ პირდაპირ გადასვლასაც. ჩვენი აზრით, ეს შესამლოა განპირობებული იყოს კინოვარის, α-HgS-ის, ზონური სტრუქტურის თავისებურებებით.

LO, TO და 2LO ფონონების ინტენსიობათა დამოკიდებულება ამგზნები კვანტების ენერგიასთან გვიჩვენებს, რომ შერეულ ნახევარგამტარებში ZnTeSe რეზონანსული რამანის გაბნევა მიმდინარეობს ექსიტონური მექანიზმით.

საკვანძო სიტყვები: რეზონანსული რამანის გაბნევა, კინოვარი**,** შერეული ნახევარგამტარები, საღებავის ლაზერი.

ნახევარგამტარების რეზონანსული რამანის გაბნევის მოკლე თეორია

როგორც ცნობილია, კრისტალებში ფონონების ტალღურმა ვექტორმა K შეიძლება მიიღოს ნებისმიერი მნიშვნელობა ბრილუენის ზონის ფარგლებში, რომლის მაქსიმალური მწიშვნელობაა π/d , სადაც d მესერის მუდმივაა. ეს მაქსიმუმი ტოლია 3 x 10^8 სმ $^{-1}$. ამგზნები ლაზერის ტალღის სიგრძეს, რომლის ტალღური რიცხვია 20 000 სმ $^{-1}$, კრისტალის შიგნით გააჩნია ტალღური ვექტორი დაახლოებით 2 x 10⁵ რიგისა (ტალღური ვექტორი = 2π x გარდატეხის კოეფიციენტი x ტალღური რიცხვი) და სინათლის 90º-იანი გაბნევისას ტალღური რიცხვის შენახვის კანონის მოთხოვნის თანახმად ანიჰილირებული ან წარმოქმნილი ფონონების ტალღური რიცხვი იქნება დაახლოებით 2 x 2 x 10^5 . როგორც ჩანს, ეს სიდიდე ნაკლებია π/d -ზე და ფონონებს, რომლებიც მნიშვნელოვანია პირველი რიგის რამანის გაბნევაში, გააჩნიათ საკმაოდ დიდი ტალღის სიგრძეები მესერის მუდმივასთან შედარებით. ამას ადასტურებს ისიც, რომ კრისტალების უმრავლესობაში მესერის რხევებს გააჩნიათ ტალღური რიცხვის მაქსიმუმი, რომელიც მირითადად მოთავსებულია ინტერვალში 50 ს 3^{-1} – 1000 ს 3^{-1} . რამანის გაზნევაში აქტიური პირველი რიგის ფონონების K ვექტორის სიმცირეს მივყავართ თეორიულ გამარტივებებთან.

რეზონანსული რამანის გაბნევისას (რრგ) ამგზნები კვანტის ენერგია უახლოვდება ნახევარგამტარის აკრძალული ზონის სიგანეს და ამ დროს რამდენიმე რიგით იზრდება რამანის გაბნევის ეფექტურობა. ეს მეტად მნიშვნელოვანი ეფექტია პრაქტიკული თვალსაზრისით, რადგანაც ამ ეფექტის პირობების შექმნისას ანალიტიკური თვალსაზრისით შესაძლებელია რამდენიმე რიგით გავზარდოთ მეთოდის აღმოჩენისუნარიანობა.

მიკროსკოპული თვალსაზრისით ნახევარგამტარებში რრგ შეიძლება გამოვხატოთ ფეიმანის დიაგრამით. რამანის ეფექტის წარმოდგენისათვის ფეიმანის დიაგრამის ექვსი ნაირსახეობა არსებობს. აქ მოვიყვანთ ერთს, რომელიც იძლევა შედარებით უფრო ზოგად წარმოდგენას ამ ეფექტის შესახებ და აღწერს რრგ-ის შედარებით დომინირებულ პროცესს (ნახ. 1).



როდესაც ამგზნები ლაზერის სინათლის კვანტი ეცემა კრისტალს, თავდაპირველად ნახევარგამტარში წარმოიქმნება ელექტრონ-ხვრელის (e - h) წყვილი; შემდეგ ხდება ელექტრონის გაბნევა ერთ ფონონზე, რომელსაც გადაეცემა გაბნევის შედეგად ელექტრონის მიერ დაკარგული ენერგია. საზოლოოდ ელექტრონი რეკომბინირებს ხვრელთან და რეკომბინაციის პროცესში გამოსხივდება ფოტონი, რომლის სიხშირე ნაკლებია დაცემული, ამგზნები ლაზერის კვანტის სიხშირესთან შედარებით. ნახ. 1-ზე მოყვანილ ფეიმანის დიაგრამაზე $\mathbf{H}_{\mathbf{ER}}$ და $\mathbf{H}_{\mathbf{EP}}$ წარმოადგენენ გამოსხივებისა (ფოტონებისა) ელექტრონების, ელექტრონებისა ფონონების და და ურთიერთმოქმედების ჰამილტონიანებს შესაბამისად.

ზემოთმოყვანილი ფეიმანისეული დიაგრამული მეთოდის ექვივალენტურად, რომლითაც წარმოდგენილია რამანის გაბნევის ალბათობა, ფერმის ოქროს წესის თანახმად, აქ მოვიყვანთ რამანის გაბნევის ალბათობის გამოსახულებას მესამე რიგის შეშფოთების თეორიის შესაბამისად [1].

$$R_{j_{i}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\langle f | H_{ER} | \beta \rangle \langle \beta | H_{EP} | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{ER} | i \rangle}{(\hbar \omega_{l} - E_{\beta} + i\Gamma_{\beta})(\hbar \omega_{s} - E_{\alpha} + i\Gamma_{\alpha})} + C |^{2} \times \delta(\hbar \omega_{l} - \hbar \omega_{s} - \hbar \omega_{o})$$
(1)

სადაც i აღნიშნავს საწყის მდგომარეობას, f აღნიშნავს საბოლოო მდგომარეობას, ხოლო α და β შუალედური მდგომარეობებია; ω_0 ფონონის სიხშირეა. (1) განტოლების მარჯვენა მხარეს გვაქვს ნაკლებად რეზონანსული წევრები, რომლებიც წარმოადგენენ ფეიმანის მიკროსკოპული პროცესების დანარჩენ ხუთ წევრს, რომლებიც ზემოთ ვახსენეთ და ისინი გაერთიანებულნი არიან C მუდმივაში. (1) განტოლების მნიშვნელი შეიცავს

ნამრავლს ($E_{\beta} - \hbar\omega_{l}$) და ($E_{\alpha} - \hbar\omega_{s}$). ასე რომ, რამანის გაბნევის რეზონანსული გაბნევა თავს იჩენს მაშინ, როდესაც ω_{l} ახლოა ან E_{β} – სთან ან ($E_{\alpha} + \hbar\omega_{0}$)-სთან. ($E_{\beta} - \hbar\omega_{l}$) ეწოდება შემომავალი რეზონანსი, ხოლო ($E_{\alpha} - \hbar\omega_{s}$) გამომავალი რეზონანსი. Γ_{α} და Γ_{β} ჩაქრობის კოეფიციენტებია.

როდესაც ამგზნები ლაზერის კვანტის ენერგია უახლოვდება ნახევარგამტარის ელექტრონული გადასვლების ენერგიებს, მაშინ ადგილი აქვს რამანის გაბნევის (რგ) ინტენსიობის მკვეთრ ზრდას და ამ მოვლენას ეწოდება რეზონანსული რამანის გაბნევა რომ რამანის (რრგ). ცნობილია, გაზნევის ინტენსიობის სპექტრალური დამოკიდებულება იძლევა მნიშვნელოვან ინფორმაციას 60 შუალედური ელექტრონული დონეების შესახებ, რომლებიც მონაწილეობას ღებულობენ რეზონანსში. იმის მიხედვით, თუ როგორი ტიპისაა ის ელექტრონული ენერგეტიკული დონეები (პირდაპირი ზონა, არაპირდაპირი, ექსიტონური და ა. შ.), რომლის საშუალებითაც მიმდინარეობს რრგ-ის პროცესი, შესაბამისად იცვლება რგ-ის ინტენსიობებიც. რრგ-ის მახასიათებელია დისპერსიული მრუდი, რომელიც გამოხატავს ამგზნები ლაზერის გამოსხივების კვანტის ენერგიების დამოკიდებულებას LO, TO, 2LO, ან სხვა ტიპის ფონონებზე რამანის გაბნევის ინტენსიობასთან. რეზონანსი შეიძლება იყოს დაშვებული შერჩევის კანონის თანახმად ან აკრძალული. შესაბამისი სახე ექნება დისპერსიულ მრუდსაც.

დამზერისათვის საჭიროა ექსპერიმენტალურად რრგ-ის ლაზერული რამანსპექტრომეტრი, რომელიც აღჭურვილი იქნება სხვადასხვა ლაზერით, რათა დიდ ენერგეტიკულ ინტერვალში შეგვეძლოს ამგზნები კვანტების ენერგიების ცვლილება. ზუნებრივია, ამგზნები კვანტების ენერგიების ინტერვალი უნდა ემთხვეოდეს შესასწავლი ნახევარგამტარების რომელიმე ელექტრონული გადასვლის ენერგიებს. რრგ-ის დეტალურად შესწავლის მიზნით გამოიყენება საღებავის ლაზერი, რომლის აგზნებაც წარმოებს არგონის ან კრიპტონის ლაზერებით. ასეთი ექსპერიმენტალური რეზონანსის უწყვეტადცვალებადი ენერგიებით ტექნიკა კვანტის შესწავლის საშუალებას იძლევა. მხოლოდ არგონისა და კრიპტონის ლაზერების შემთხვევაში კი დავკმაყოფილდეთ მხოლოდ დისკრეტული ენერგიებით უნდა აგზნებით. ამ შემთხვევაში შესაძლებელია რეზონანსის რაღაც დეტალი დისპერსიულ მრუდში გამოგვრჩეს. რრგ-ის შესწავლა შესაძლებელია აგრეთვე, თუ დავაფიქსირებთ ამგზნები კვანტის ენერგიას და ვცვლით აკრძალული ზონის სიდიდეს ტემპერატურით ან ერთმხრივ მიმართული დაძაბულობით, ან ვარიზონული (შერეული) კრისტალების საშუალებებით. რასაკვირველია, ყველაზე კარგია, როდესაც გვაქვს შესაძლებლობა რრგის შესწავლისას გამოვიყენოთ საღებავის ლაზერი.

არაპირდაპირზონიანი ნახევარგამტარების α-HgS და GaP რეზონანსული რამან-სპექტროსკოპია

 α -HgS აკრძალული ზონის სიგანე ოთახის ტემპერატურაზე 2.1 ევ ტოლია და იგი მიეკუთვნება არაპირდაპირზონიან ნახევარგამტარებს [2]. შთანთქმის კოეფიციენტი იმ ენერგეტიკულ ინტერვალში, რომელშიც რეზონანსული რამანის გაბნევა შევისწავლეთ (2.0 – 2.142 ევ), იცვლება α =3 – 500 სმ⁻¹ დიაპაზონში. ამრიგად, რეზონანსული გამოკვლევა ჩავატარეთ α -HgS-ის აკრძალული ზონიდან ქვევით 0.1 და ზევით 0.042 ევ-ის დაშორებით.

გამოსაკვლევი ნიმუშები წარმოადგენდნენ მუზეუმიდან აღებულ ბუნებრივ მინერალებს, რომლებიც ჩვენი გრადაციით მიეკუთვნებიან სუფთა, უმინარევო

კრისტალებს. კინოვარი, α–HgS ძლიერ დიქროიდული კრისტალია და შესაბამისად ლაზერის სხივის ელექტრული ვექტორის კრისტალის c ღერძთან პერპენდიკულარული, თუ პარალელური განლაგების მიხედვით შთანთქმის კოეფიციენტი იღებს განსხვავებულ სიდიდეებს. ამის გამო ყველა ექსპერიმენტში ვცდილობდით, E ვექტორი ყოფილიყო c ღერძის პერპენდიკულარულად.

ლაბორატორიული ლაზერული რამან-სპექტრომეტრი, რომელზეც ვაწარმოებდით სპექტრების ჩაწერას, კონსტრუირებული იყო ჩვენს მიერ. დისპერსიულ ელემენტად გამოიყენებოდა რეპლიკა 600 შტ/მმ, რომლის შტრიხების პროფილი ისეთი იყო, რომ წითელ-ყვითელ მოეხდინა სინათლის კონცენტრაცია სპექტრის უბანში. დისპერსია იყო დაახლოებით 1 ნმ/მმ. სიგნალის სპექტრომეტრის მიმღებად გამოიყენებოდა ფოტოგამამრავლებელი FEU-79. რეგისტრაცია წარმოებდა სინქრონული დეტექტირებისა და თვითჩამწერის საშუალებით.. სპექტრების ასაგზნებად ვიყენებდით Spectra Physics-ის საღებავის ლაზერს 340, რომლის აგზნებასაც ვაწარმოებდით Spectra Physics-ის არგონის ლაზერის 165 ინტეგრალური გამოსხივებით. კრიპტონისა და YAG:Nd⁺-ດປ ლაბორატორიული ტიპის ლაზერები ჩვენს 30 მიერ იყო კონსტრუირებული.



ნახ. 2 კინოვარის რამანის სპექტრი ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის ტალღის სიგრძის 632.8 ნმ (1.96 ევ) აგზნებით

ნახ. 2-ზე წარმოდგენილია კინოვარის რამანის სპექტრი ჰელიუმ-ნეონის ლაზერის ტალღის სიგრძის 632.8 ნმ (1.96 ევ) აგზნებით. ექსპერიმენტის ამ პირობებში, როდესაც ამგზნები კვანტის ენერგია კინოვარის აკრძალული ზონის სიდიდეზე ნაკლებია 0.14 ევით, ადგილი აქვს ე.წ. წინარეზონანსულ პროცესს და ამიტომ მახასიათებელი ფონონების ინტენსიობები გაზრდილია. როდესაც კინოვარის რამანის სპექტრი ჩავწერეთ YAG:Nd⁺ ლაზერის გამოსხივების ტალღის სიგრძის 1.06 მმკ აგზნებით, რეზონანსი არ დაიმზირება. ამ სპექტრებს ვწერდით ჩვენს მიერ კონსტრუირებულ

ინფრაწითელ YAG:Nd⁺ ლაზერულ რამან-სისტემაზე, ასევე Bruker-ის ფირმის სტანდარტულ ფურიე-გარდაქმნით ლაზერულ რამან-სპექტრომეტრზე FRA106.

რეზონანსული რამანის გაზნევა ზემოთმოყვანილ სპექტრალურ ინტერვალში შევისწავლეთ ნახ. 2-ზე ნაჩვენები რამანის სპექტრის ორი, 44 და 256 სმ $^{-1}$ A $_1$ ტიპის ფონონებისათვის. ამ ფონონების ინტენსიობების გაზომვების პარალელურად გავზომეთ აგრეთვე ფართო აკრძალული ზონის (10 ევ) კრისტალის CaF_2 -ის რამანის ინტენსიობები 322სმ-1 სიხშირეზე. გავზომეთ საღებავის ლაზერის გამოსხივების თითოეული ტალღის სიგრძის აგზნებით დამოწვეულ რამანის გაბნევის ინტენსიობა. რადგანაც ფლუორიტის, CaF_2 აკრძალული ზონა 10 ევ-ია, ამიტომ 322 სმ $^{-1}$ სიხშირის ფონონის ინტენსიობა არ განიცდის დისპერსიას ჩვენი ექსპერიმენტის ფარგლებში მოთავსებული საღებავის ლაზერის ამგზნები ენერგიების მიმართ. შედეგად, ეს ინტენსიობა გამოდგება ეტალონად და კინოვარის რამანის ინტენსიობები 44 და 256 სმ⁻¹ სიხშირეებზე გავზომეთ ამ ეტალონური ინტენსიობის მიმართ. ე.ი. შესწავლილი ფონონების ინტენსიობები ნორმირებულია ფლუორიტის ფონონის ინტენსიობით. ამ პროცედურამ საშუალება მოგვცა გამოგვერიცხა ცდომილებები, როდესაც ექსპერიმენტში არ ვითვალისწინებთ ფეგ-ის სპექტრალურ ლაზერის ინტენსიობის ცვლილებას, მგრძნობიარობის დამოკიდებულებას, ოპტიკური სისტემის სპექტრალური გადაცემის კოეფიციენტის მნიშვნელობას და რამანის გაბნევის მთავარ კანონს, v4-ის რამანის გაზნევის ინტენსიობასთან პროპორციულ დამოკიდებულებას. α-HgS-ში ამგზნები ლაზერის განსხვავებული ტალღის სიგრძეების შეღწევის სკინ-ფენის სხვადასხვა მნიშვნელობების გასათვალისწინებლად კი გამოვიყენეთ ზალენის მიერ [3] შრომაში მოცემული კინოვარის შთანთქმის კოეფიციენტების გრაფიკები, რომლებიც ასახავენ კინოვარის აკრძალული ზონის დამიკიდებულებას შთანთქმის კოეფიციენტზე.

ასეთი პროცედურების ჩატარების შემდეგ კინოვარის ორი ფონონისათვის 44 და 256 სმ⁻¹ სიხშირეებზე მივიღეთ დისპერსიული მრუდები, რომლებიც ასახავენ α-HgS-ში რეზონანსული რამანის გაბნევის სურათს.

ნახ. 3-ზე ასახულია რეზონანსული რამანის გაბნევის ინტენსიობის დისპერსიული მრუდის სახე α-HgS-ის A₁ტიპის ფონონებისათვის 44 სმ¹



ნახ. 3 რეზონანსული რამანის გაბნევის ინტენსიობის დისპერსიული მრუდის სახე α-HgS-ის A₁ ტიპის ფონონებისათვის 44 სმ⁻¹ და 256 სმ⁻¹ სიხშირეებზე

და 256 სმ⁻¹ სიხშირეებზე. ორივე დისპერსიული მრუდი გვიჩვენებს რამანის გაბნევის ინტენსიობის გაძლიერებას, მაგრამ ხასიათი სხვადასხვანაირია: 256 სმ⁻¹ სიხშირის ფონონის ინტენსიობა რეზონანსის ეფექტით იზრდება რვაჯერ, მაშინ როდესაც, ფონონის ინტენსიობა 44 სმ⁻¹ სიხშირეზე იზრდება ხუთჯერ.

რეზონანსული დისპერსიული მრუდის ისეთი სურათი, როგორიც წარმოდგენილია ნახ. 3-ზე, როდესაც რეზონანსის საშუალებით ინტენსიობა ძლიერდება დაახლოებით მხილოდ ერთი რიგით, მიუთითებს იმაზე, რომ რეზონანსი მიმდინარეობს არაპირდაპირი აკრძალული ზონის მეშვეობით.

გამოვიკვლიეთ რეზონანსული რამანის გაზნევა GaP-ში, რომელიც აღიარებულია, როგორც არაპირდაპირზონიანი ნახევარგამტარი. როგორც ცნობილია, GaP-ს არაპირდაპირი ზონა ოთახის ტემპერატურაზე E_g =2.26 eV, ხოლო მისი პირველი მინიმალური პირდაპირი აკრმალული ზონა ოთახის ტემპერატურაზე მოთავსებულია E_0 = 2.78 eV-ზე. GaP-ში რეზონანსის შესწავლისას, როგორც დასაწყისში მოგახსენეთ, ამგზნები ლაზერების დისკრეტული კვანტების ენერგიებით გადავფარეთ არაპირდაპირი და პირდაპირი ზონების ენერგეტიკული დიაპაზონი. რეზონანსის შესწავლას ვაწარმოებდით GaP-b (111)ზედაპირიდან; ამიტომ რეზონანსი დაიმზირებოდა ორივე, LO და TO ფონონზე. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ნახ. 4-ზე; აქ წარმოდგენილია რეზონანსული რამანის გაზნევის დისპერსიული მრუდები GaP-ს LO და TO ფონონებისათვის. ამ შემთხვევაშიც გამოთვლის ტექნოლოგია ისეთივეა, როგორც კინოვარის შემთხვევაში. როგორც ნახ. 4-იდან ჩანს, რეზონანსი არაპირდაპირი ზონის ფარგლებში ძალიან სუსტია, თითქმის შეუმჩნეველიც, ხოლო პირდაპირი ზონის მონაწილებით კი გაცილებით ძლიერი. თავის მხრივ, GaP-ს რეზონანსი პირდაპირზონიანი ZnSeTe რამდენიმე რიგით სუსტია, ვიდრე პირდაპირზონიანი რეზონანსი. შერეული ნასევარგამტარების რეზონანსი ამ (განხილულია ქვემოთ) მიმდინარეობს პირდაპირი ექსიტონის მონაწილეობით და ამ მექანიზმით ინტენსიობის გაძლიერება ხდება ექვსი-შვიდი რიგით.

რაც შეეხება α-HgS-ს, აქ რეზონანსი გაცილებით უფრო ძლიერია, ვიდრე კლასიკური არაპირდაპირზონიან GaP-ს რეზონანსი არაპირდაპირი ზონის მონაწილეობით, მაგრამ სუსტია, ვიდრე რეზონანსული რამანის გაბნევა GaP-ში პირდაპირი ზონის მექანიზმით. ეს გვაიძულებს ვივარაუდოთ, რომ α-HgS-ში, რომელიც ოთახის ტემპერატურაზე არაპირდაპირი ზონით ხასიათდება, რრგ მიმდინარეობს რომელიღაც შუალედური მექანიზმით და მისი ხასიათი უფრო ახლოსაა პირდაპირზონიანი ნახევარგამტარების რრგ-ის ხასიათთან.



ნახ. 4 რეზონანსული რამანის გაბნევის დისპერსიული მრუდები GaP-ს LO და TO ფონონებისათვის.

ამ ექსპერიმენტული ფაქტების ინტერპრეტაციისათვის საჭიროა კინოვარის ზონური სტრუქტურის თავისებურებების გათვალისწინება. იმ მცირე რაოდენობის შრომებში, სადაც ექსპერიმენტულად და თეორიულად შესწავლილია კინოვარის აკრძალული ზონის სიდიდე და ფორმა, გამოთქმულია მოსაზრება, რომ α-HgS-ს ოთახის ტემპერატურაზე გააჩნია არაპირდაპირი დიქროიდული აკრძალული ზონა; მაგრამ ერთ შრომაში, სადაც აკრძალული ზონის სტრუქტურა შეისწავლეს ჰელიუმის ტემპერატურაზე, აღმოაჩინეს მცირე ინტენსიობის პირდაპირი გადასვლა [3].

ნახ 5-ზე წარმოდგენილია კინოვარის ბრილიუენის ზონისა (ბზ) და ენერგეტიკული ზონური სტრუქტურის სქემატური სახე A და Γ წერტილების შემაერთებელი ხაზის გასწვრივ. აქვეა ნაჩვენები თუ რომელი გადასვლებია დაშვებული, როდესაც დაცემული სხივის ელექტრული ველის ვექტორი კრისტალის c ღერძის პერპენდიკულარული ან პარალელურია [4].



ნახ. 5 კინოვარის ბრილიუენის ზონისა (ბზ) და ზონური სტრუქტურის სქემატური სახე Α და Γ წერტილების შემაერთებელი ხაზის გასწვრივ.

ნახ. 5-იდან ნათლად ჩანს, რომ კინოვარის სავალენტო ზონის მაქსიმუმი მდებარეობს (ბზ)-ის A წერტილში და იგი A_1 სიმეტრიისაა. გამტარებლობის ზონის მინიმუმი კი მოთავსებულია Γ წერტილში Γ_1 სიმეტრიით. ამრიგად, კინოვარს გააჩნია არაპირდაპირი ზონა A_1 - Γ_1 გადასვლით.

კინოვარში პირდაპირი გადასვლა მიმდინარეობს სავალენტო ზონის Γ₃ მდგომარეობიდან გამტარებლობის ზონის Γ₁ მდგომარეობაში. გადასვლა Γ₃ - Γ₁ დაშვებულია მხოლოდ მაშინ, როდესაც სინათლის ელექტრული ვექტორი კრისტალის c ღერძის პერპენდიკულარულია.

თეორიულ გამოთვლებზე დაყრდნობით სავალენტო ზონის მაქსიმუმი ძალიან მდორედ ეცემა A - Γ ხაზის გასწვრივ. გამოთვლილი სხვაობის სიდიდე A₁ და Γ_3 დონეებს შორის ტოლია 0.05 eV. ეს გამოთვლილი სიდიდე თანხვდება ზალენის [3] ექსპერიმენტულ მონაცემებს, კერძოდ, მის მიერ კინოვარისთვის გაზომილ არაპირდაპირი და პირდაპირი ზონის სიდიდეებს შორის სხვაობას.

ამრიგად, ზემოთმოყვანილი თეორიული განხილვის საფუძველზე და კინოვარის სტრუქტურის თავისებურებიდან გამომდინარე (იგი ძალიან წაგრძელებულია c ღერძის გასწვრივ), შეიძლება დავასკვნათ: კინოვარის არაპირდაპირი და პირდაპირი ზონები ძალიან მცირედ განსხვავდება ერთმანეთისაგან; სავალენტო ზონის მაქსიმუმი ძალიან მდორედ ეცემა; ამიტომ კინოვარისთვის რრგ-ის ჩვენს მიერ მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები ასახავს არაპირდაპირი და პირდაპირი ზონების ერთობლივ წვლილს რეზონანსში.

შერეული ნახევარგამტარული კრისტალების Zn Te_{1-x}Se_x რეზონანსული რამან-სპექტროსკოპია

ZnTe_{1-x}Se_x-ში პირველად შევისწავლეთ გაბნეული გამოსხივების ინტენსიობის რეზონანსული გაძლიერება, როგორც პირველი რიგის ფონონებზე ბრილიუენის ზონის ცენტრში, ასევე რრგ მეორე რიგის ფონონებზე და მრავალფონონურ პროცესებზე.

რრგ თეორია პირველი და მეორე რიგის გაბნევისათვის კრისტალებში, რომელთაც გააჩნიათ თუთიის კრიალას სტრუქტურა, შესწავლილი იყო [5] სამუშაოში, ე. წ. კვაზისტატიკურ მიახლოებაში, ექსიტონური ეფექტის გაუთვალისწინებლად. კვაზისტატიკური მიახლოება გულისხმობს, რომ რრგ პროცესში მონაწილე ფონონის სიხშირე $\omega_{\rm p}$ გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე გამოსახულება | $\omega - \omega_0 + i\Gamma$ |,

$$\omega_p << |\omega - \omega_0 + i\Gamma|$$
 (2)

სადაც ω-ლაზერის გამოსხივების სიხშირეა, ω₀-სიხშირე, რომელიც შეესაბამება რეზონანსში მონაწილე აკრძალული ზონის სიგანეს და ℾ-ამ ზონის სიგანეა. თანახმად [5] სამუშაოსი, რამან-გაბნევის (რგ) ტენზორი გამოისახება შემდეგი ფორმულით:

$$P_{ij}^{(1)} = \frac{a_0^2 d\chi_{ij}}{du} = \frac{C_0^* a_0^2 \delta^{(1)} \omega_0}{32\pi\omega_0} \{-g(x) + 4\frac{\omega_0}{\Delta_0} [f(x) - (\frac{\omega_0}{\omega_{0s}})^{3/4} f(x_s)]\}$$
(3)
$$x = \frac{\omega}{\omega_0}, \ x_s = \frac{\omega}{\omega_0 + \Delta_0}, \ \omega_{0s} = \omega_0 + \Delta_0,$$
$$g(x) = x^{-2} [2 - (1 + x)^{-1/2} - (1 - x)^{-1/2}]$$

$$f(x) = x^{-2} [2 - (1 + x)^{1/2} - (1 - x)^{1/2}]$$

სადაც ω_0 -ენერგიაა იმ აკრძალული E_0 ზონის, რომლის ახლოსაც ადგილი აქვს რეზონანსს; C"≈2 უგანზომილებო მუდმივაა; a₀ -მესერის მუდმივაა, ხოლო ქვემესერის წანაცვლებაა $\xi = u(1,1,1) \frac{1}{8xa_0}$ ფონონების გავრცელების (111) $\delta^{(1)}\omega_0$ -ვალენტური ზონის მიმართულებით. გახლეჩის სიდიდეა, რომელიც გამოწვეულია ქვემესერის წანაცვლებით $\xi=1$. შესამლებელია, აგრეთვე, იგი აღიწეროს შემდეგნაირად დეფორმაციული პოტენციალის d₀ საშუალებით:

$$\delta^{(1)}\omega_0 = (\frac{2}{a_0})d_0$$
. (4)

განტოლება (3) დამაკმაყოფილებლად აღწერს რრგ ექსპერიმენტულ მონაცემებს მეოთხე და A^3B^5 ტიპის ნახევარგამტარებისათვის, მაგრამ იძლევა შესამჩნევ განსხვავებას, განსაკუთრებით E_0 ზონის მახლობლობაში, A^2B^6 გგუფის ნახევარგამტარებისათვის. ეს განსხვავება თეორიასა და ექსპერიმენტს შორის გამოწვეულია იმ მძლავრი ექსიტონური ეფექტით, რომელიც არსებობს ამ ნახევარგამტარებში და არაა გათვალისწინებული (3) ფორმულაში.

რრგ ექსიტონური ეფექტი გათვალისწინებული იქნა [6] სამუშაოში, რომელშიც შეისწავლებოდა რრგ ZnTe-ში. ამ სამუშაოს თანახმად რგ-ის ტენზორი TO ფონონებისათვის, რომელთათვისაც გათვალისწინებულია ექსიტონური წვლილი, გამოისახება შემდეგი ფორმულით:

$$P_{ij}^{(1)} = \frac{C_0^{"}a_0^2\delta^{(1)}\omega_0}{32\pi\omega_0} \left\{ -g(x) + \frac{4\omega_0}{\Delta_0} \left[f(x) - \left(\frac{\omega_0}{\omega_{0+\Delta_0}}\right)^{3/2} f(x)_s \right] \right\} + C_{ex} \left\{ \frac{3-X^2}{2\left(1-X_{ex}^2\right)^2} + \frac{E_{ex}}{\Delta_0} \left[\frac{1}{1-X_{ex}^2} - \left(\frac{E_{ex}}{E_{ex}+\Delta_0}\right)^3 \frac{1}{1-X_{ex}^2} \right] \right\} = (5)$$

$$\frac{C_0^{"}a_0^2\delta^{(1)}\omega_0}{32\pi\omega_0} t(x) + u(x)$$

სადაც $X_{ex} = \frac{\omega}{E_{ex}}$, c_{ex} -პროპორციულია ექსიტონის ოსცილატორული ძალისა და $E_{ex} = E_0 - E_f (E_{ex} - ექსიტონის კავშირის ენერგიაა).$

რამან-გაბნევის ტნზორში LO ფონონებისათის გათვალისწნებულ უნდა იქნას წრმოქმნილი მაკროსკოპული ელექტული ველი და [95]-ის თნახმად მივიღებთ, რომ

$$P_{ij}^{(LO)}(\omega) = \left\{ \frac{\left[P_{ij}(0) + (1/\sqrt{3})(4\pi\rho/\varepsilon_{\infty})^{1/2}(\omega_{LO}^{2} - \omega_{TO}^{2})^{1/2}\chi^{e}(0) \right]}{P_{ij}(0)} \right\} P_{ij}^{TO}(\omega)$$
(6)

სადაც ρ -დაყვანილი მასის სიმკვრივეა; ε_{∞} -ინფრაწითელი დიელექტრიკული მუდმივა; ω_{LO} და ω_{TO} კი LO და TO ფონონების სიხშირეებია K=0-ის დროს და χ^{e} -პირველი რიგის ელექტრო-ოპტიკური ტენზორის ელექტრონული ნაწილია. უნდა აღვნიშნოთ, რომ განტოლება (6) სამართლიანია კრისტალის გამჭვირვალობის შემთხვევაში.

რრგ შევისწავლეთ A^2B^6 ტიპის ნახევარგამტარების შერეულ კრისტალებში, $ZnTe_{0.7}Se_{0.3}$ და $ZnTe_{0.6}$ $Se_{0.4}$. ისინი წარმოადგენდნენ კუბური ფორმის კრისტალებს ზომით 4x4x4 მმ, რომელთა ყველა წახნაგი ოპტიკურად იყო პოლირებული. კრისტალები

პოლიკრისტალური იყო, ამიტომ წახნაგები არ იყო ორიენტირებული და ამდენად ამ სამუშაოში ვერ შევძელით აკრძალული და დასაშვები რეზონანსების გამიჯვნა.

 $ZnTe_{1-x}$ Sex აკრძალული ზონის სიგანის E_0 დამოკიდებულება შემადგენლობაზე, x, გამოკვლეული იყო [7]-ში, სადაც ნაჩვენებია, რომ ამ დამოკიდებულებას გააჩნია მინიმუმი. აღნიშნული სამუშაოდან შევაფასეთ E_0 გამოსაკვლევი კრისტალებისა და მივიღეთ: როდესაც x=0.3 მაშინ E_0 =2.135, ხოლო x=0.4 დროს E_0 =2.145eV.

რრგ ექსპერიმენტს ვანხორციელებდით ოთახის ტემპერატურაზე უკუგაბნევის სქემით. რგ სპექტრის ასაგზნებად ვიყენებდით 375-ის მოდელის საღებავის ლაზერს. საღებავის ლაზერის აგზნებას ვანხორციელებდით ფირმა "Spectra Physics" 165 მოდელის არგონის ლაზერით. რგ სპექტრების რეგისტრაციას ვაწარმოებდით თვითნაკეთი ლაბორატორიული ტიპის რამან-სპექტრომეტრზე ორმაგი მონოქრომატორით DFS-12. მოდერნიზებული მონოქრომატორი აღჭურვილი იყო დიფრაქციული მესერით 600 შტ/მმ, რომელიც ახდენდა არეკლილი სინათლის კონცენტრაციას 600.0Aნმ უბანში და მუშაობდა დიფრაქციის პირველ რიგში. საღებავის ლაზერში სამუშაო სითხედ ვიყენებდით საღებავს როდამინ 6G და ამიტომ გამოსივების ტალღის სიგრმე უწვეტად იცვლებოდა 625.0-575.0Aნმ (1.939-2.15eV) ინტერვალში.

როდესაც კრისტალის აგზნებას ვაწარმოებთ სპექტრალური უბნის ასეთი ფართო დიაპაზონით, ნახევარგამტარის შთანთქმის კოეფიციენტი იცვლება თითქმის სამიოთხი რიგით. ამიტომ რგ ინტენსიობის გამოთვლის დროს შემოგვაქვს შესწორება სკინფენის სიდიდეზე დაცემული და გაზნეული სინათლის ტალღის სიგრძეებისათვის. ამ მიზნით ვიღებდით ZnTe-ის შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრს [8]-დან. აქედან აღებულ დამოკიდებულებას ვამთხვევდით $ZnTe_{0.7}Se_{0.3}$ და $ZnTe_{0.6}Se_{0.4}$ აკრძალული ზონის სიგანეებს - 2.135, 2.145 eV შესაბამისად და ამრიგად მიღებული, დამთხვეული შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრებიდან ვიღებდით შესწორებებს. რგ ინტენსიობის თითოეულ გაზომვას ვაწარმოებდით ორიენტირებული მონოკრისტალის CaF $_2$ პირველი რიგის ფონონის 322 სმ $^{-1}$ რგ ინტენსიობასთან ფარდობაში. რადგანაც CaF2 გააჩნია აკრძალული ზონის დიდი სიგანე (10eV), ამიტომ მისი რგ ინტენსიობა არაა დამოკიდებული ამგზნები კვანტის ენერგიის სიდიდეზე. რგ სპექტრის ასეთი მეთოდით ჩაწერა და ინტენსიობის გამოთვლა ავტომატურად გამორიცხავს მონოქრომატორის კანონის v^4 -ob გადაცემის კოეფიციენტისა გაზნევის მოქმედებას., და ფოტოგამამრავლებლის მგრძნობიარობის დამოკიდებულებას ტალღის სიგრძეზე.

ნახ. 6-ზე მოყვანილია $ZnTe_{0.7}Se_{0.3}$ მყარი ხსნარების რგ სპექტრები საღებავის ლაზერის სხვადსხვა ტალღის სიგრძეების აგზნებისას. მოყვანილი სპექტრებიდან ჩანს, რომ ამგზნები ტალღის სიგრძის გარკვეული სიდიდის გამოყენების შემდეგ (E =1.983 eV) რგ სპექტრში წარმოიშვება 2LO ფონონი, რომლის ინტენსიობა მკვეთრად იზრდება, როდესაც ამგზნები კვანტის ენერგია უახლოვდება $ZnTe_{0.7}Se_{0.3}$ აკრმალული ზონის სიგანეს E=2.135. ერთდროულად, მკვეთრად იზრდება LO და TO ფონონების ინტენსიობაც. ფონონების ინტენსიობა მატულობს თითქმის ხუთი რიგით. ანალოგიური სპექტრები იქნა ჩაწერილი $ZnTe_{0.6}Se_{0.4}$ შერეული ნახევარგამტარისთვისაც.



ნახ. 6 ZnTe_{0.7}Se_{0.3} მყარი ხსნარების რგ სპექტრები საღებავის ლაზერის სხვადსხვა ტალღის სიგრძეების აგზნებისას.



ნახ. 7 ZnTe_{0.7}Se_{0.3}-ში TO ფონონისთვის ფარდობითი ინტენსიობის დამოკიდებულება ამგზნები კვანტის ენერგიის სიდიდეებზე. თეორიული მრუდი (პუნქტირით), გაანგარიშებული (3)-ის მიხედვით.

ნახ. 7-ზე მოყვანილია $ZnTe_{0.7}Se_{0.3}$ -სათვის ექსპერიმენტული წერტილები, რომლებიც გამოსახავენ TO ფონონისთვის ფარდობითი ინტენსიობის დამოკიდებულებას ამგზნები კვანტის ენერგიის სიდიდეებზე. ამავე ნახაზზეა მოყვანილი (3)-ის მიხედვით გაანგარიშებული თეორიული მრუდი (პუნქტირით). როგორც ჩანს, ეს მრუდი შეუსაბამობაშია ექსპერიმენტულ წერტილებთან. ფორმულა (5)-ით გამოთვლილი თეორიული მრუდი, რომელიც იმავე ნახ. 7-ზეა წარმოდგენილი უწყვეტი ხაზით, შესანიშნავად აღწერს ექსპერიმენტს ენერგიების იმ უბანში, სადაც კრისტალი გამჭვირვალეა, 2.135 eV ქვევით. როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, (5) გამოყვანილია ექსიტონური მექანიზმის გათვალისწინებით.

ნახ. 8 და 9-ზე მოყვანილია შესაბამისად LO და 2LO ფარდობითი ინტენსიობის დამოკიდებულება ამგზნები კვანტების ენერგიის სიდიდეებზე. ექსპერიმენტული წერტილების გარდა, 2LO-სათვის მოყვანილია (6)-ის მიხედვით გამოთვლილი თეორიული მრუდიც.



ნახ. 8 LO -სათვის ფარდობითი ნახ. 9 2LO -სათვის ფარდობითი ინტენსიობის დამოკიდებულება ინტენსიობის დამოკიდებულება ამგზნები კვანტების ენერგიის ამგზნები კვანტების ენერგიის სიდიდეზე. სიდიდეზე.

თითქმის ანალოგიური სურათები გვაქვს შერეული ხსნარის ZnTe_{0.6}Se_{0.4}-ის შემთხვევაშიც.

ამრიგად, ექსპერიმენტული მონაცემების თეორიულ მრუდებთან შედარება ნათლად გვიჩვენებს, რომ ისევე, როგორც A^2B^6 ტიპის ნახევარგამტარებში, ZnTe, ZnSe, CdZnTe, ჩვენს მიერ შესწავლილ შერეულ კრისტალებშიც ZnTeSe რრგ მიმდინარეობს ექსიტონური მექანიზმით.

დასკვნა

რეზონანსული რამანის გაბნევა შევისწავლეთ სხვადასხვა ზონური სტრუქტურის ნახევარგამტარებში: არაპირდაპირზონიან (α-HgS და GaP) და პირდაპირზონიან (ZnTe_{0.7}Se_{0.3} და ZnTe_{0.6} Se_{0.4}) ნახევარგამტარებში.

დავადგინეთ, რომ პირდაპირზონიან ნახევარგამტარ ZnTeSe-ში რეზონანსი LO, TO, 2LO ფონონებზე მიმდინარეობს ექსიტონური მექანიზმით; რამანის გაბნევის ინტესიობას ამლიერებს პირდაპირზონიან ZnTeSe-ში პირდაპირი ექსიტონის არსებობა. ამას ადასტურებს თეორიული გამოთვლების შედარება ექსპერიმენტულ მრუდებთან. ექსიტონური წილის უგულვებელყოფა იწვევს ექსპრიმენტული მრუდის საგრმნობ გადახრას თეორიულისაგან.

აღმოჩნდა, რომ შერეულ ნახევარგამტარებში ZnTe_{0.7}Se_{0.3} და ZnTe_{0.6} Se_{0.4} რეზონანსული რამანის გაბნევისას ინდუცირდება 2LO ფონონი, რომლის სიხშირე იცვლება შერეული კრისტალების შემადგენლობის შესაბამისად. ერთდროულად წარმოიქმნება ფოტოლუმინესცენციაც. ასეთი შედეგის მიღწევა არარეზონანსული აგზნებით შეუმლებელია.

არაპირდაპირზონიან ნახევარგამტარებში რეზონანსი სულ სხვა მექანიზმით მიმდინარეობს. კერმოდ, GaP-ში არაპირდაპირი რეზონანსი გაცილებით სუსტია პირდაპირთან შედარებით. ორივე შემთხვევაში რეზონანსი ექსიტონური მექანიზმის გარეშე მიმდინარეობს, რაზედაც ექსპერიმენტული დისპერსიული მრუდები აშკარად მიუთითებენ.

α-HgS-ში რეზონანსული რამანის გაბნევის იტერპრეტაცია გაცილებით რთულია. ჩვენის აზრით აქ გასათვალისწინებელია კინოვარის ზონური სტრუქტურის განსაკუთრებულობა, რაც დეტალურადაა განხილული შრომაში. ამ შემთხვევაში რეზონანსი მიმდინარეობს შერეული მექანიზმით. ამ დროს რეზონანსში თავისი წვლილი შეაქვს სუსტ, მდორე პირდაპირ ზონასაც.

ლიტერატურა

- 1. Рассеяние света в твердых телах, под редакцией М, Кардона, Москва, "Мир", 1979, ст, 17
- 2. G.G.Roberts and R.Zallen, J.Phys.C: Solid St. Phys., (1987), 4, 1890-1897
- Richard Zallen, International Conf. on II-VI Semiconductor Compounds, Kyoto, (1967), 877-887d
- 4. E.Doni, L.Resca, S.Rodriguez and W.M.Becker, Physical Review, (1979), B20, 4, 1663-1668
- 5. B.A. Weinstein and M. Cardona Physical Review B, (1973) Vol. 8, No 6, 2795-2809
- 6. R.L. Schmidt, B.D. McCombe, and M. Cardona, Physical Review B, (1975), Vol. 11, No 2, 746-753
- 7. Atsuko Ebina, Mitsuo Yamamoto and Tadashi Takahashi, Physical Review, (1972), **B6**, 10, 3786-3791
- 8. E.Loh, R. Newman, J. Phys. Chem. Sol. (1961), **20**, ³/₄, 324-327

Article received: 2011-01-12