

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ НАУКИ

УДК 548.76+621.315

Д.М. СТЕПАНЧИКОВ

Херсонський національний технічний університет

ВИЗНАЧЕННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТЕТРАГОНАЛЬНИХ ФОСФІДІВ КЛАСУ $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ ЗА ДАНИМИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Описано числовий метод визначення всіх параметрів зв'язаних мод складної плазмон-фононної системи у тетрагональних фосфідах $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$. Проведено загальний теоретичний аналіз комплексної діелектричної функції, яка описує таку систему. Виведено деякі практично важливі співвідношення. Діелектричну функцію $\epsilon(\omega)$ отримано на підставі вимірювань спектрів інфрачервоного відбивання при 300 К. За допомогою числового методу визначено параметри зв'язаних LO фононних мод, а також значення статичних діелектричних констант. Отримані результати обговорюються та порівнюються з експериментальними даними.

Ключові слова: тетрагональні фосфіди $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$, плазмон-фононна система, діелектрична функція.

D.M. STEPANCHIKOV

Kherson National Technical University

DETERMINATION OF THE DIELECTRIC PARAMETERS OF $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ TETRAGONAL PHOSPHIDES FROM FAR-INFRARED SPECTROSCOPY

Abstract

Numerical method is described to determine all coupled mode parameters of a complex plasmon-phonon system in a $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ tetragonal phosphides. A general theoretical analysis of the complex dielectric function describing such a system is given. Some practically important relations are deduced. From far-infrared reflectivity measurements at 300 K the dielectric function $\epsilon(\omega)$ is determined. With a numerical method the LO coupled mode parameters and value of static dielectric constants are described. The results are discussed and compared with those of experiments.

Key words: $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ tetragonal phosphides, plasmon-phonon system, dielectric function.

Постановка проблеми

Твердотільна оптоелектроніка охоплює широкий спектральний діапазон (від далекої ІЧ до УФ області), тому для практичної реалізації необхідно мати широкий набір напівпровідникових матеріалів з різноманітними властивостями. У цьому сенсі певний інтерес представляють тетрагональні напівпровідники $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ через те, що мають широкий спектр властивостей, відрізняються відносно дешевою компонентів та процесів виготовлення якісних зразків. Фосфіди кадмію (Cd_3P_2) та цинку (Zn_3P_2) є бінарними кінцевими варіантами потрійних твердих розчинів $(Zn_xCd_{1-x})_3P_2$ з енергетичним проміжком у діапазоні 0,61÷1,56 eV [1,2], що дозволяє застосовувати їх як матеріали для фотоелементів, перетворювачів енергії, сенсорів, інфрачервоних лазерів [3-5]. Новою та перспективною є потенційна можливість застосування тетрагональних напівпровідників $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ у нанорозмірних системах і пристроях [6]. Але необхідно визнати, що на сьогодні ця група напівпровідникових матеріалів не є широко дослідженою, як, наприклад, напівпровідники III-V і II-VI груп. Основна проблема теоретичного опису тетрагональних напівпровідників $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ полягає у їх виключно складних кристалічних структурах і великих елементарних комірках. У той час, як аніонну підрешітку у першому наближенні можна вважати кубічною гранецентрованою, катіони займають лише $\frac{3}{4}$ усіх можливих позицій у тетрадричних порожнинах щільної укладки аніонів [7]. Отже, катіонна підрешітка цих напівпровідників містить $\frac{1}{4}$ вакансій, які можна вважати стехіометричними. Різні способи упорядкування катіонних вакансій у підрешітці визначають поліморфізм напівпровідників $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$. Упорядковані α -фази фосфідів цинку та кадмію, які розглядаються нижче, кристалізуються у просту тетрагональну

решітку, елементарна комірка якої містить 16 атомів аніонів (фосфор) і 24 атома катіонів (цинк або кадмій) [1, 8].

Таким чином, дослідження напівпровідникових матеріалів класу $A_3^IV B_2^V$ на сьогодні є актуальним і необхідним. Потужним засобом вивчення напівпровідників є інфрачервона спектроскопія, яка є дуже корисною при дослідженні плазмон-фононного зв'язку. Велика кількість атомів в елементарній комірці тетрагональних напівпровідників $A_3^IV B_2^V$ є причиною складних інфрачервоних фононних спектрів і сильних ефектів плазмон-фононного зв'язку між вільними носіями та мультифононною системою матеріалу. Теоретична обробка ІЧ спектрів дозволяє отримати низку діелектричних параметрів матеріалу. Фононна підсистема та діелектричні параметри визначають взаємодію електромагнітної хвилі з матеріалом і, отже, крім наукового, мають важливе прикладне значення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Існує декілька способів опису внутрішніх параметрів зв'язаних коливальних оптичних мод та діелектричної функції напівпровідників. Найбільш загальний спосіб такого опису полягає у розгляді так званої факторизованої діелектричної функції [9]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\prod_{j=1}^{n+1} (\omega^2 - 2i\Gamma_{LOj}\omega - \Omega_{LOj}^2)}{\omega(\omega - i\gamma_p) \prod_{j=1}^n (\omega^2 - 2i\Gamma_{TOj}\omega - \Omega_{TOj}^2)}, \tag{1}$$

де ω – комплексна частота;
 ε_∞ – високочастотна діелектрична константа;
 Ω_{LO}, Ω_{TO} – відповідно частоти поздовжніх (LO) та поперечних (TO) оптичних фононів;
 Γ_{LO}, Γ_{TO} – відповідно константи затухання поздовжнього та поперечного оптичних фононів;
 n – кількість поперечних оптичних фононних мод;
 γ_p – константа затухання плазмону.

Інший спосіб розглядає діелектричну функцію як суму двох внесків, пов'язаних з кристалічною решіткою $\varepsilon_L(\omega)$ і вільними носіями $\varepsilon_{fc}(\omega)$ [10]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_L(\omega) + \varepsilon_{fc}(\omega). \tag{2}$$

Частина діелектричної функції, яка пов'язана з кристалічною решіткою, може бути розрахована через ті самі параметри, що містяться у рівнянні (1) [11]:

$$\varepsilon_L(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\prod_{j=1}^n (\omega^2 - 2i\Gamma_{LOj}\omega - \Omega_{LOj}^2)}{\prod_{j=1}^n (\omega^2 - 2i\Gamma_{TOj}\omega - \Omega_{TOj}^2)}. \tag{3}$$

У літературі для $\varepsilon_L(\omega)$ також часто використовується рівняння сум класичних лінійних осциляторів [11, 12]:

$$\varepsilon_L(\omega) = \varepsilon_\infty - \sum_{j=1}^n \frac{f_{TOj} \Omega_{TOj}^2}{\omega^2 - 2i\Gamma_{TOj}\omega - \Omega_{TOj}^2}, \tag{4}$$

де f_{TOj} – сила осцилятора j -го поперечного фонону.
 Внесок вільних носіїв дається рівнянням Друде [11,12]:

$$\varepsilon_{fc}(\omega) = - \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{\omega(\omega - i\gamma_p)}, \tag{5}$$

де ω_p – плазмова частота вільних носіїв заряду.
 Ще один підхід розглядає діелектричну функцію як суму дійсної та уявної частин [13]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)} \right) + \sum_{j=1}^n \frac{f_{TOj} \Omega_{TOj}^2}{\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 - 2i\Gamma_{TOj}\omega}. \tag{6}$$

Плазмову частоту вільних носіїв заряду ω_p можна визначити на підставі узагальненого співвідношення Ліддейна-Сакса-Теллера [12,14]:

$$\omega_p^2 = \frac{\prod_{j=1}^{n+1} \Omega_{LOj}^2}{\prod_{j=1}^n \Omega_{TOj}^2}. \quad (7)$$

Статична діелектрична константа ϵ_s визначається з рівнянь (3, 4) підстановкою $\omega_p = \omega = 0$ [11, 12, 14]:

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty \frac{\prod_{j=1}^n \Omega_{LOj}^2}{\prod_{j=1}^n \Omega_{TOj}^2} = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n f_{TOj}. \quad (8)$$

Описана вище методика дозволяє уникнути застосування аналізу Крамерса-Кроніга для визначення основних діелектричних параметрів, а отже, не потребує наявності експериментальних даних у широкому інтервалі частот.

Коефіцієнт відбивання R матеріалу при нормальному падінні визначається через комплексну діелектричну функцію:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_s - \sum_{j=1}^n f_{TOj} + \epsilon_{fc} + \epsilon_L - 1}}{\sqrt{\epsilon_s - \sum_{j=1}^n f_{TOj} + \epsilon_{fc} + \epsilon_L + 1}} \right|^2. \quad (9)$$

Підстановка діелектричних функцій, розрахованих за допомогою одного з рівнянь (1-6), у рівняння (9) дає можливість порівнювати експериментальний і теоретичний спектри відбивання. Така процедура дозволяє за необхідності скорегувати вхідні параметри обраної моделі задля кращої відповідності обох спектрів.

Формулювання мети дослідження

Головна мета представленого дослідження полягає в коректному та послідовному теоретичному описі плазмон-фононного зв'язку між вільними носіями та мультифононною системою, визначення головних діелектричних параметрів тетрагональних упорядкованих фосфідів кадмію (Cd_3P_2) та цинку (Zn_3P_2) на підставі відомих експериментальних даних по спектрах ІЧ відбивання. Також завданням дослідження є оцінка адекватності і потенціалу запропонованого теоретичного підходу до вивчення напівпровідників $A_3^uB_2^v$ шляхом порівняння експериментальних та розрахункових спектрів ІЧ відбивання.

Викладення основного матеріалу дослідження

Добре обґрунтований метод визначення параметрів LO і TO мод полягає у побудові графічних залежностей $\omega\epsilon_i$ від ω та $\omega\epsilon_i/(\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)$ від ω . Частоти, які відповідають пікам на цих графіках, відповідно дають частоти поперечних Ω_{TO} і поздовжніх Ω_{LO} оптичних фононів, півширина піків – відповідно константи затухання поперечного Γ_{TO} та поздовжнього Γ_{LO} оптичних фононів. Застосування цього методу для фосфідів кадмію (Cd_3P_2) та цинку (Zn_3P_2) (рис. 1, 2) проводилося на підставі експериментальних спектрів ІЧ відбивання при $T = 300$ К, взятих з робіт [12,15].

Так, у роботі [12] були проведені вимірювання спектру відбивання для Cd_3P_2 у частотному інтервалі $40\div 650$ cm^{-1} при різних температурах. При цьому було надійно зафіксовано існування шістьох внутрішніх фононних TO мод, а частоту плазмону ω_p і константу затухання γ_p знаходили підгонкою теоретичного спектру відбивання до експериментального. Виявилось, що власні частоти, сили осцилятора, частоти плазмону і статична діелектрична константа є майже незалежними від температури, у той час, як для констант затухання фононів і плазмону така залежність існує. У роботі [15] наведено результати досліджень спектру інфрачервоного відбиття монокристалів Zn_3P_2 для кімнатних температур. В області $80\div 400$ cm^{-1} спостерігається дев'ять ІЧ активних TO фононів (табл. 1).

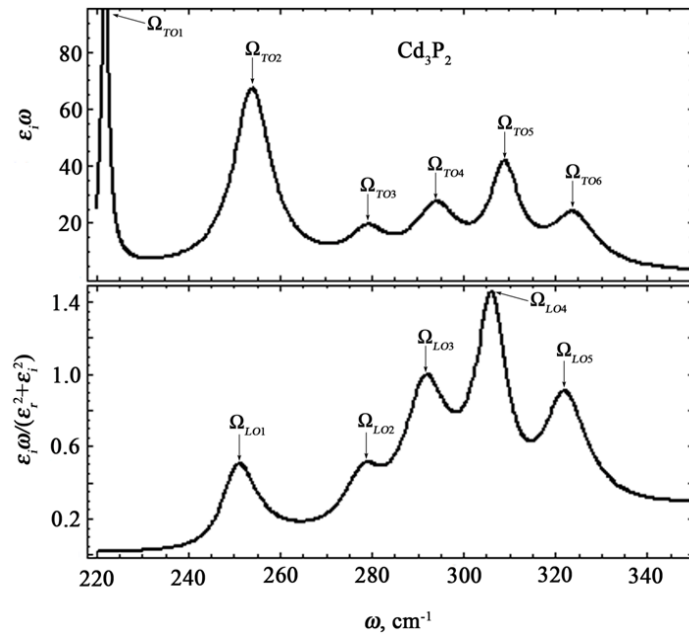


Рис.1. Графічне визначення частот та констант затухання оптичних фононів в далекій ІЧ області спектру для Cd_3P_2

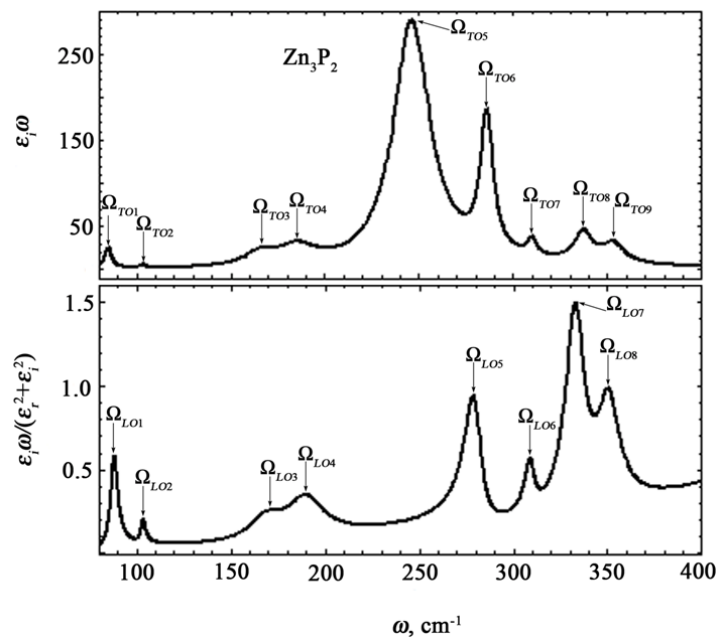


Рис.2. Графічне визначення частот та констант затухання оптичних фононів в далекій ІЧ області спектру для Zn_3P_2

Таблиця 1

Фононні та діелектричні параметри для Zn_3P_2 і Cd_3P_2 при $T=300K$

Фосфід цинку Zn_3P_2					
j	$\Omega_{TOj}, \text{cm}^{-1}$ [15]	$2\Gamma_{TOj}, \text{cm}^{-1}$ [15]	f_{TOj} [15]	$\Omega_{LOj}, \text{cm}^{-1}$	$2\Gamma_{LOj}, \text{cm}^{-1}$
1	85	4,27	0,97	88,23	4,31
2	103	3,03	0,09	103,52	3,23
3	165	20,45	0,75	169,00	16,52
4	185	24,62	1,01	189,32	21,22
5	246	23,62	7,38	278,60	11,59
6	286	8,16	1,05	308,95	7,06

Продовження Таблиці 1

Фосфід цинку Zn_3P_2					
7	310	5,87	0,08	333,02	12,04
8	337	11,82	0,24	350,13	6,13
9	353	14,18	0,17	—	—
$\omega_p = 94,42 \text{ cm}^{-1}$ [15]; $\gamma_p = 83,05 \text{ cm}^{-1}$ [15]; $\epsilon_\infty = 15,13$ [15]; $\epsilon_s = 26,87$					
Фосфід кадмію Cd_3P_2					
j	$\Omega_{TOj}, \text{ cm}^{-1}$ [12]	$2\Gamma_{TOj}, \text{ cm}^{-1}$ [12]	f_{TOj} [12]	$\Omega_{LOj}, \text{ cm}^{-1}$	$2\Gamma_{LOj}, \text{ cm}^{-1}$
1	222	2,0	7,50	251,11	10,51
2	254	10,0	0,70	278,29	5,31
3	279	10,0	0,10	291,99	5,27
4	294	12,0	0,20	306,05	5,59
5	309	8,0	0,20	321,94	6,45
6	324	12,0	0,15	—	—
$\omega_p = 367 \text{ cm}^{-1}$ [12]; $\gamma_p = 120 \text{ cm}^{-1}$ [12]; $\epsilon_\infty = 14$ [12]; $\epsilon_s = 22,85$					

У даному дослідженні за відомими значеннями Ω_{TO} , Γ_{TO} , f_{TO} , γ_p , ω_p , ϵ_∞ , наведеними у роботах [12,15], було визначено спектральну залежність діелектричної функції $\epsilon(\omega)$ за формулою (6) і графічним методом отримано частоти та константи затухання поздовжніх (LO) оптичних фононів, за формулою (8) розраховано статичну діелектричну константу ϵ_s (табл. 1). Після цього на підставі залежності (9) було відтворено теоретичний спектр відбиття та проведено його порівняння з експериментальним (рис. 3).

Співставлення експериментальних і теоретичних спектрів ІЧ відбивання (рис. 3) демонструє добре узгодження. Основні експериментальні особливості спектрів відтворюються теоретичними розрахунками, що свідчить про адекватність застосованого модельного підходу та про коректність отриманих у роботі значень частот і констант затухання поздовжніх оптичних фононів.

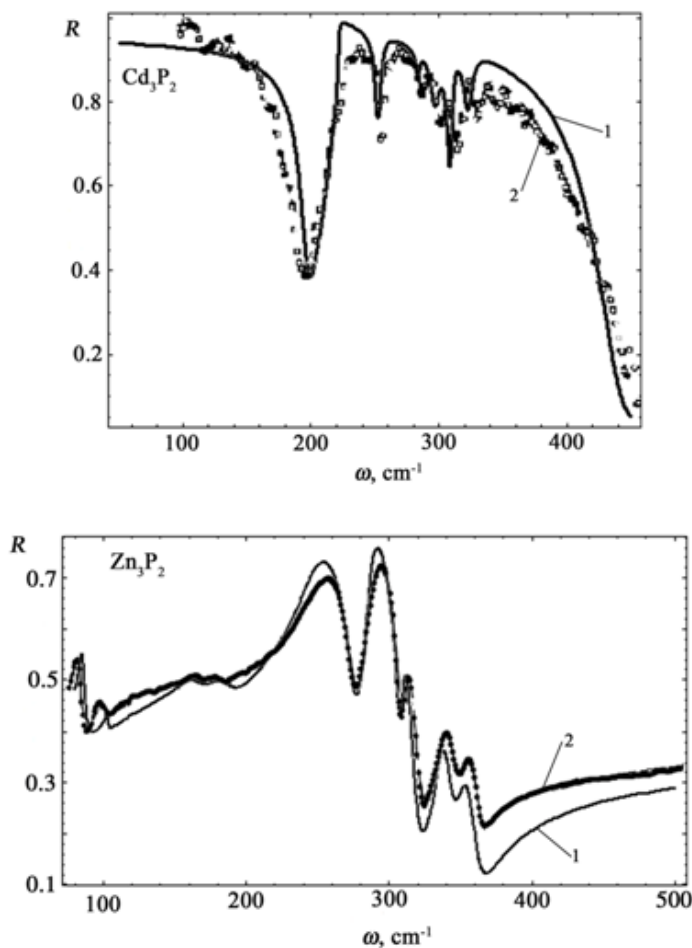


Рис. 3. Порівняння експериментальних спектрів відбивання для Cd_3P_2 [12] і Zn_3P_2 [15] (крива 2) з теоретичними (крива 1)

Висновки

У роботі представлено застосування графічного методу для дослідження головних діелектричних параметрів тетрагональних упорядкованих фосфідів кадмію (Cd_3P_2) та цинку (Zn_3P_2) на підставі відомих експериментальних даних по спектрах ІЧ відбивання. У досліджуваному діапазоні $40\div 500\text{ cm}^{-1}$ спостерігається шість TO і п'ять LO фононів для Cd_3P_2 та дев'ять TO і вісім LO фононів для Zn_3P_2 . Коректність отриманих у роботі значень частот і констант затухання поздовжніх оптичних фононів, а також статичної діелектричної константи підтверджується узгодженням теоретичних і експериментальних спектрів відбивання у досліджуваному спектральному діапазоні.

Список використаної літератури

1. Andrzejewski J. Energy band structure of Zn_3P_2 -type semiconductors: analysis of the crystal structure simplifications and energy band calculations / Andrzejewski J., Misiewicz J. // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2001. – V. 227, №2. – P.515-540.
2. Nayak A. Photoluminescence spectra of Zn_3P_2 - Cd_3P_2 thin films / Nayak A., Rao D.R. // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V. 63, №5. – P.592-593.
3. Arushanov E.K. II_3V_2 compounds and alloys / Arushanov E.K. // *Prog. Cryst. Growth Charact.* – 1992. – V. 25. – P.131-201.
4. Misiewicz J. Zn_3P_2 - a new material for optoelectronic devices / Misiewicz J., Szatkowski J., Mirowska N., Gumienny Z., Placzek-Popko E. // *Materials Science and Engineering: B* – 1991. – V. 9, №1-3. – P.259-262.
5. Hava S. Polycrystalline Zn_3P_2 Schottky photodiode: vacuum surface effects / Hava S. // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 78, №4. – P.2808-2810.
6. Shen G. One-dimensional nanostructures and devices of II-V group semiconductors / Shen G., Chen D. // *Nanoscale Res. Lett.* – 2009. – №4. – P.779-788.
7. Arushanov E.K. Crystal growth and characterization of II_3V_2 compounds / Arushanov E.K. // *Progr. Cryst. Growth and Charact.* – 1980. – V. 3. – P.211-255.
8. Sieranski K. Semiempirical tight-binding band structure of II_3V_2 Semiconductors: Cd_3P_2 , Zn_3P_2 , Cd_3As_2 and Zn_3As_2 / Sieranski K., Szatkowski J., Misiewicz J. // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50, №11. – P.7331-7337.
9. Kukharskii A.A. Plasmon-phonon coupling in GaAs / Kukharskii A.A. // *Solid State Comm.* – 1973. – V. 13, № 11. – P.1761-1765.
10. Varga B.B. Coupling of plasmons to polar phonons in degenerate semiconductors / Varga B.B. // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 137. – P.A1896-A1902.
11. Gelten M.J. A new method to determine the coupled mode parameters of a plasmon-multiphonon system / Gelten M.J., Bosch L.A. // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1981. – V. 106. – P.635-645.
12. Gelten M.J. Intrinsic phonon parameters of Cd_3P_2 / Gelten M.J., van Es C.M. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1984. – V. 17. – P.3721-3728.
13. Спектроскопія залишкових променів / [Венгер Є., Мельничук О., Шпортько К.] – К.: Наукова думка, 2001. – 191с.
14. Gelten M.J. Far infrared optical properties of Cd_3P_2 and Cd_3As_2 / Gelten M.J., van Es C.M. // *Physics of narrow gap semiconductors.* – 1982. – V. 152. – P.167-171.
15. Венгер Є. Модель діелектричної проникності монокристалів Zn_3P_2 та ZnGeP_2 в області залишкових променів / Венгер Є., Пасічник Ю., Шпортько К., Baran J., Trzebiatowska-Gusowska M. // *Вісник Львівського університету. Серія фізична.* – 2008. – №41. – С. 29-35.