

УДК 515.215:621.315:539.21

PACS number: 71.36; 63.20; 78.40.F

МОДЕЛЬ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ Zn_3P_2 ТА $ZnGeP_2$ В ОБЛАСТІ ЗАЛИШКОВИХ ПРОМЕНІВ

Є. Венгер¹, Ю. Пасічник², К. Шпортко², J. Baran³,
M. Trzebiatowska-Gusowska³

¹ Інститут фізики напівпровідників НАН України,
пр. Науки 45, 03028 Київ, Україна

² Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова,
кафедра загальної фізики, вул Пирогова 9, 01601 Київ, Україна
e-mail: polariton@yandex.ru

³ Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS,
Okólna Str., 2, 50-950 Wrocław 2, P.O.Box 1410 Poland

Досліджено спектри відбиття та комбінаційного розсіювання світла монокристалів $ZnGeP_2$ та Zn_3P_2 в інфрачервоному діапазоні. На підставі дисперсійного аналізу цих спектрів монокристалів уперше запропоновано математичну модель діелектричної проникності монокристалів $ZnGeP_2$ та Zn_3P_2 в області залишкових променів, що враховує внесок плазмової та фононної підсистем. Одержано дисперсійну залежність діелектричної проникності монокристалів $ZnGeP_2$ та Zn_3P_2 в області прояву оптичних фононів.

Ключові слова: діелектрична проникність, монокристал, фонон, плазмон, спектр відбиття.

Монокристали Zn_3P_2 та $ZnGeP_2$ є маловивченими, але одночас перспективними матеріалами нелінійної оптики та оптоелектроніки. Фізичні і хімічні властивості цих сполук дають змогу використовувати монокристали Zn_3P_2 та $ZnGeP_2$ для створення елементів мікроелектроніки, фотоприймачів лазерного випромінювання та ін. Тому важливо знати оптичні властивості цих монокристалів в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні. Оптичні властивості ZnP_2 , $ZnSiP_2$ та CdP_2 були досліджені у низці праць [1, 2]. Метою статті було отримання моделі діелектричної проникності монокристалів Zn_3P_2 та $ZnGeP_2$ в області прояву активних оптичних фононів.

Монокристали $ZnGeP_2$ належать до напівпровідників типу $A^{II}B^{IV}C^V_2$. Кристалічна ґратка $ZnGeP_2$ є тетрагональною з просторовою групою D_{2d}^{12} , сталі ґратки $a=b=0,5465$ нм, $c=1,0771$ нм [3]. Монокристали Zn_3P_2 належать до типу сполук $A^{II}_3B^V_2$. Елементарна комірка Zn_3P_2 складається з 40 атомів. Кристалічна ґратка є тетрагональною і належить до просторової групи D_{4h}^{15} . Сталі кристалічної ґратки Zn_3P_2 $a=b=0,80889$ нм, $c=1,14096$ нм [4].

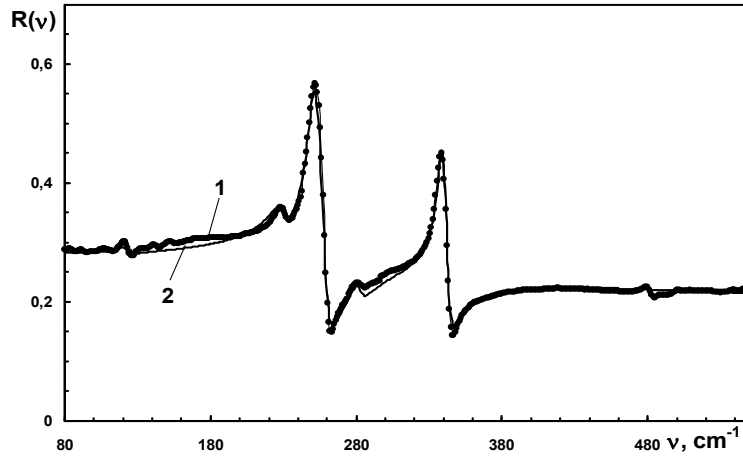


Рис. 1. Спектр ІЧ відбиття монокристала ZnGeP_2 , $E \parallel C$, 1 (●) – зразок ZnGeP_2 -1, 2 – теоретичний спектр

Зразки монокристалів ZnGeP_2 були одержані та оброблені в Лабораторії напівпровідників Національного педагогічного університету ім. М.П. Драгоманова, Київ, Україна, а зразки монокристалів Zn_3P_2 – в Інституті низьких температур та структурних досліджень, Польська академія наук, Вроцлав, Польща.

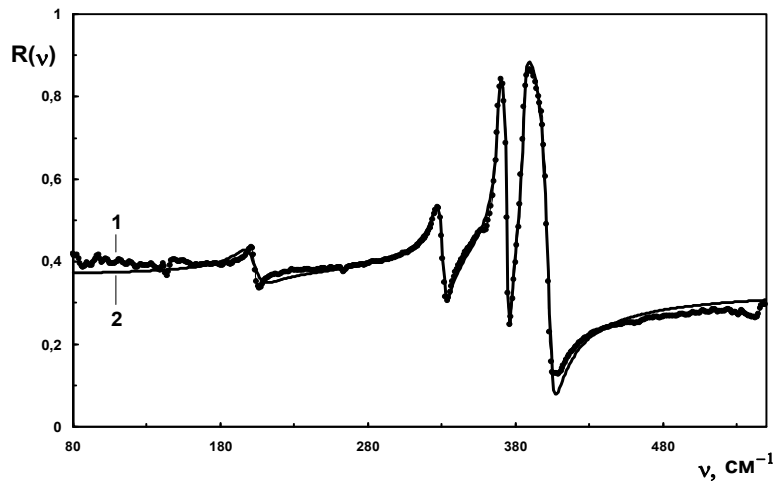


Рис. 2. Спектр ІЧ відбиття монокристала ZnGeP_2 , $E \perp C$, 1 (●) – зразок ZnGeP_2 -1, 2 – теоретичний спектр

У статті використано зразки у формі пластин розмірами $3 \times 5 \times 2$ мм. Зразки ZnGeP_2 були вирізані так, що їх оптична вісь c була розміщена у площині пластини. Оптична вісь c монокристалів Zn_3P_2 була перпендикулярна до більшої грані пластини.

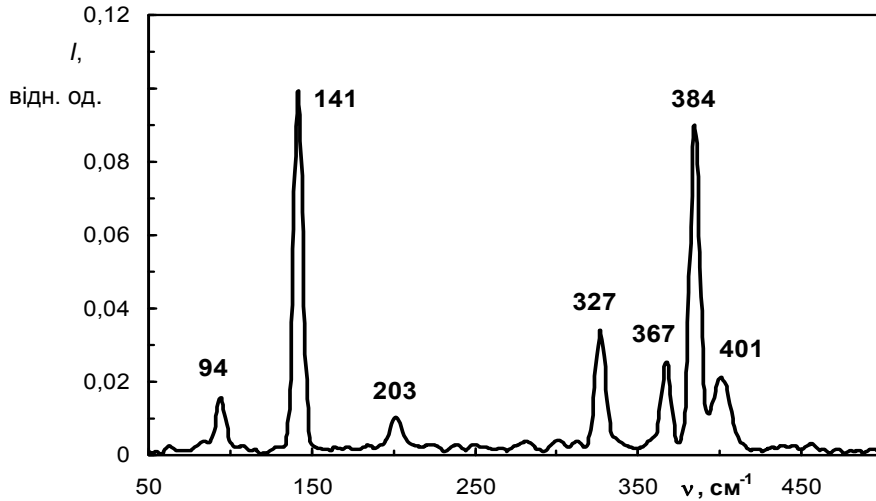


Рис. 3. Спектр КРС ZnGeP₂. Зразок ZnGeP₂-1, орієнтація $y(zx)y$

Спектри ІЧ відбиття монокристалів Zn₃P₂ та ZnGeP₂ були виміряні за кімнатної температури у діапазоні 80–500 см⁻¹ для таких орієнтацій електричного вектора E ІЧ випромінювання відносно оптичної осі монокристалів c : $E||c$ та $E \perp c$ (ZnGeP₂) та $E \perp c$ (Zn₃P₂). Спектри раманівського розсіювання світла (РС) були одержані для таких орієнтацій: $y(zx)y$ (ZnGeP₂) та $y(xx)y$ (Zn₃P₂) в діапазоні 80–500 см⁻¹. Спектри були виміряні на спектрофотометрі Bruker IFS – 88, обладнаному модулем для вимірів РС FRA-106 (Інститут низьких температур та структурних досліджень, Польська академія наук, Вроцлав, Польща) з роздільною здатністю 2 см⁻¹; 256 сканувань було зроблено в кожному експерименті.

Таблиця 1

Частоти фононних коливань ZnGeP₂

ν (РС), (см ⁻¹)	ν (ІЧ), (см ⁻¹)
203	200
327	327
367	368
401	403

Діелектрична проникність монокристала в області прояву фононних коливань може бути подана у вигляді [5]:

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_{\infty} \prod_{j=1}^n ((\nu^2 + i\gamma_{il}\nu - \nu_{jl}^2)/(\nu^2 + i\gamma_{it}\nu - \nu_{jt}^2)), \quad (1)$$

де ϵ_{∞} – високочастотна діелектрична проникність, $\nu_{jl}, \nu_{jt}, \gamma_{il}, \gamma_{it}$ – частоти та коефіцієнти затухання поздовжніх та поперечних фононів.

Для випадку декількох елементарних осциляторів з урахуванням внеску плазмової підсистеми $\epsilon(\nu)$ запишемо у вигляді (так звана адитивна модель

діелектричної проникності) [5]:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu) = \varepsilon_\infty \left(1 + \sum_{j=1}^N \frac{S_j}{\nu_j^2 - \nu^2 - i\gamma_j \nu} - \frac{\nu_p^2}{\nu(\nu + i\gamma_p)} \right), \quad (2)$$

де ν_p – плазмова частота вільних носіїв заряду, γ_p – коефіцієнт загасання плазмонів, ν_j , γ_j , S_j – частота, коефіцієнт згасання та сила ($\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N S_j$) j -го осцилятора. Отож, адитивна модель описує діелектричну проникність системи як сукупність класичних гармонічних осциляторів, які не взаємодіють. Теоретичний спектр відбиття відшукують як [5]:

$$R(\nu) = \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\nu)^2 + \varepsilon_2(\nu)^2} - \sqrt{2\sqrt{\varepsilon_1(\nu)^2 + \varepsilon_2(\nu)^2} + \varepsilon_1(\nu) + 1}}{\sqrt{\varepsilon_1(\nu)^2 + \varepsilon_2(\nu)^2} + \sqrt{2\sqrt{\varepsilon_1(\nu)^2 + \varepsilon_2(\nu)^2} + \varepsilon_1(\nu) + 1}}, \quad (3)$$

де $\varepsilon_1(\nu)$ – справжня, а $\varepsilon_2(\nu)$ – уявна частина діелектричної проникності.

Таблиця 2

Параметри моделі діелектричної проникності ZnGeP_2

ε_∞	ν_T (см ⁻¹)	γ_T (см ⁻¹)	ν_L (см ⁻¹)	γ_L (см ⁻¹)
<i>E</i> ⊥ <i>c</i>				
14,03	200	14,0	203	15,5
	327	7,2	331	6,2
	368	1,8	375	2,4
	403	1,6	403	5,8
<i>E</i> <i>c</i>				
12,68	115	193,7	118	26,9
	344	5,4	359	3,97
	373	13,2	375	13,71
	400	2,58	409	4,48

ZnGeP_2 належить до класу сполук $A^{II}B^{IV}C^V_2$, в інфрачервоних спектрах яких є активними коливання симетрії B_2 та E . Коливання симетрії B_2 виявляються у спектрах $R(\nu)$ (рис. 1) для випромінювання, поляризованого $E||c$ на частотах 115, 344, 373, 400 см⁻¹. Коливання ж типу E простежують для випадку поляризації $E \perp c$, в спектрах $R(\nu)$ монокристала ZnGeP_2 (рис. 2) на частотах 200, 327, 368, 403 см⁻¹. У табл. 1 подано частоти коливань, що простежують у спектрах ІЧ відбиття та раманівського розсіювання світла (рис. 3). Анізотропія властивостей монокристалів ZnGeP_2 виявляється в експериментальних спектрах ІЧ відбиття. Порівняння спектрів відбиття ZnGeP_2 з такими самими спектрами монокристала ZnSiP_2 [1], що також є сполукою класу $A^{II}B^{IV}C^V_2$, свідчить про близькість смуг відбиття для $E||c$ 344 см⁻¹ (ZnGeP_2) та 347 см⁻¹ (ZnSiP_2) і, відповідно, для $E \perp c$ 327 см⁻¹ (ZnGeP_2) та 320 см⁻¹ (ZnSiP_2).

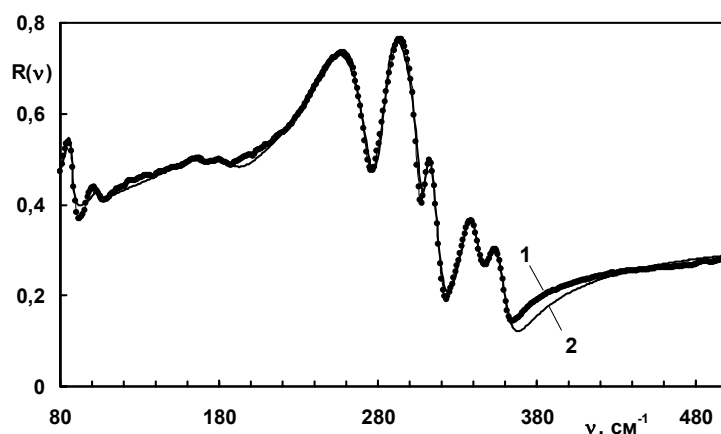


Рис. 4. Спектр ІЧ відбиття монокристала Zn_3P_2 , $E \perp C$, 1 (●) – зразок Zn_3P_2 -1, 2 – теоретичний спектр

Для розрахунку теоретичних спектрів відбиття монокристалів $ZnGeP_2$ уперше було використано модель діелектричної проникності (1). Порівнювали теоретичні та експериментальні спектри відбиття за допомогою коефіцієнта середньоквадратичного відхилення. Зокрема, для $E \parallel c$ $\delta = 0,005$, а для $E \perp c$ $\delta = 0,007$, що кількісно засвідчує збігання теоретичних та експериментальних результатів.

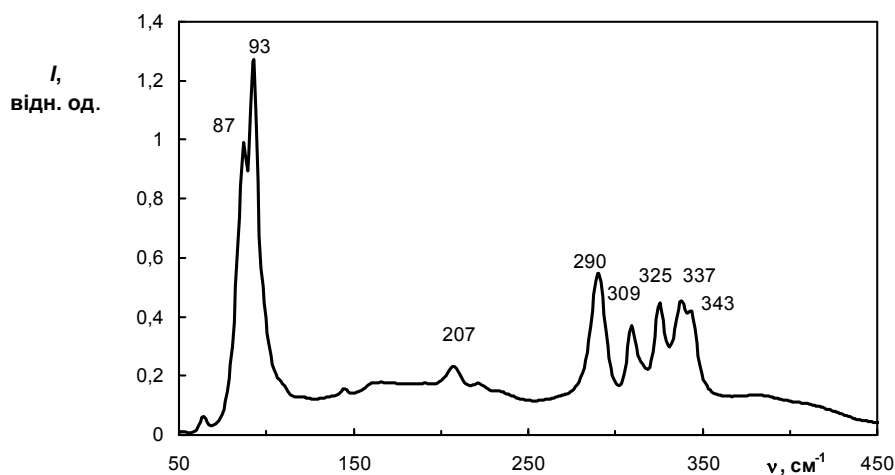


Рис. 5. Спектр КРС Zn_3P_2 . Зразок Zn_3P_2 -1, орієнтація $y(xz)y$

Аналіз спектрів відбиття $ZnGeP_2$ з використанням моделі діелектричної проникності (1) дав змогу отримати такі оптичні характеристики кристала, як високочастотна діелектрична проникність, частоти, сили осциляторів та їх коефіцієнти загасання (табл. 2).

Таблиця 3

Частоти фононних коливань Zn_3P_2

ν (РС), (см ⁻¹)	ν (ІЧ), (см ⁻¹)
87	85
-	103
-	165
-	185
-	246
290	286
309	310
337	337
343	353

У спектрах $R(\nu)$ монокристалу Zn_3P_2 для випромінювання, поляризованого $E \perp c$ проявляються у вигляді дев'яти ІЧ активних фононів на частотах 85, 103, 165, 185, 246, 286, 310, 337, 353 см⁻¹ (рис. 4). У табл. 3 наведено частоти коливань, простежені у спектрах ІЧ відбиття та раманівського розсіювання світла для монокристалу Zn_3P_2 (рис. 5). Порівняння спектрів відбиття Zn_3P_2 з такими самими спектрами монокристалу $ZnSiP_2$ [1] свідчить про наявність смуги відбиття ($E \perp c$) на частоті 185 см⁻¹, що виявляється у спектрах обох монокристалів Zn_3P_2 та $ZnSiP_2$ і відповідає коливанням атомів Zn. Також порівняння спектрів відбиття Zn_3P_2 з спектрами монокристалу ZnP_2 [6] доводить близькість смуг відбиття на частоті 246 см⁻¹ (Zn_3P_2) та 249 см⁻¹ (ZnP_2). Нелеговані монокристали Zn_3P_2 належать до напівпровідників p -типу. Для моделювання їх спектрів відбиття вперше використано модель діелектричної проникності, що враховує внесок плазмової підсистеми (2). Коефіцієнт середньоквадратичного відхилення становить у цьому випадку $\delta=0,006$. В таблиці наведено такі характеристики монокристалів Zn_3P_2 , як високочастотна діелектрична проникність, частоти, сили осциляторів та їх коефіцієнти загасання, частота та коефіцієнт загасання плазмонів (табл. 4).

Таблиця 4

Параметри моделі діелектричної проникності Zn_3P_2

ϵ_∞	ν_T (см ⁻¹)	γ_T (см ⁻¹)	S	ν_p (см ⁻¹)	γ_p (см ⁻¹)
15,13	85	4,27	0,97	94,42	83,05
	103	3,03	0,09		
	165	20,45	0,75		
	185	24,62	1,01		
	246	23,62	7,38		
	286	8,16	1,05		
	310	5,87	0,08		
	337	11,82	0,24		
	353	14,18	0,17		

Отже, у статті досліджено експериментальні спектри ІЧ відбиття та РС монокристалів $ZnGeP_2$ та Zn_3P_2 . На підставі дисперсійного аналізу цих спектрів монокристалів дифосфідів уперше запропоновано математичну модель діелектричної проникності монокристалів $ZnGeP_2$ та Zn_3P_2 в області залишкових

променів, що враховує внесок плазмової та фононної підсистем. Одержано дисперсійну залежність діелектричної проникності монокристалів ZnGeP_2 та Zn_3P_2 в області прояву оптичних фононів. Робота проведена за підтримки програми CELTAM.

1. *Пасічник Ю. А., Шпортко К. В.* Поверхневі поляритони в дифосфідах ZnSiP_2 , ZnP_2 , CdP_2 . К., 2004. 56 с. (Препринт / НПУ ім. М.П. Драгоманова).
2. *Venger E. F., Pasechnik Yu. A., Shportko K. V.* Journal of Molecular Structure, 2005. P. 744–747, 947–950.
3. *Borshevsky A. S., Goryunova N. A., Kesemanly F. P., Nasledov D. N.* // Phys. Status Solidi, Vol. 21. N 9. 1967.
4. *Pistorius C.W.F.T., Clark J. B., Kruger G. J., Kunze O. A.* // High Temperatures–High Pressures, Vol. 471. N 9. 1977.
5. *Венгер Є. Ф., Мельничук О. В., Пасічник Ю. А.* Спектроскопія залишкових променів. К.: Наукова думка, 2001. 191 с.
6. *Baran J., Pasechnik Yu. A., Shportko K. V. et al.* Raman and FIR reflection spectroscopy of ZnP_2 and CdP_2 single crystals // Proc. VIII International Conference on Molecular Spectroscopy. Ladek Zdroj Wroclaw (Poland), 2005. 80 p.

THE MODEL OF THE DIELECTRIC PERMITTIVITY OF Zn_3P_2 AND ZnGeP_2 SINGLE CRYSTALS IN THE REGION OF RESIDUAL BEAMS

**E. Venger¹, Yu. Pasechnik², K. Shportko², J. Baran³,
M. Trzebiatowska-Gusowska³**

¹*Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine,
45 Prospect Nauki, Kyiv 03028, Ukraine*

²*Department of Physics and Mathematics of the National Dragomanov Pedagogical
University, Pirogova Str., 9, 01601 Kyiv, Ukraine
e-mail: polariton@yandex.ru*

³*Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS,
Okolna Str., 2, 50-950 Wroclaw 2, P.O.Box 1410 Poland*

In present paper investigation of the IR reflection and Raman spectra of ZnGeP_2 and Zn_3P_2 single crystals was carried out. Using method of dispersion analysis of such spectra mathematical model of dielectric permittivity of such single crystals was proposed for the first time in the residual beams region. Such model includes contribution of phonon and plasmon systems as well. We have obtained dispersion of dielectric permittivity of ZnGeP_2 and Zn_3P_2 in the IR region.

Key words: dielectric permittivity, single crystal, phonon, plasmon, reflection spectrum.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006
Прийнята до друку 09.06.2008