Міністерство освіти та науки України
Національний університет “Києво-Могилянська академія”
Факультет природничих наук
Кафедра фізико-математичних наук

**Магістерська робота**

освітній ступень - магістр

**на тему:** "Вплив хімічного складу та товщини плівок $Mg_xZn_{1-x}O$ на плазмон-фононну взаємодію в структурах $Mg_xZn_{1-x}O$/6H-SiC"

Виконала студентка 2 року навчання
спеціальності
104 Фізика та астрономія
Марушенко Анастасія Ігорівна

Керівник Хоменкова Л. Ю. кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Рецензент д.ф.-м.н. Н.О.Корсунська

Магістерська робота захищена
з оцінкою 91 «відмінно»
Секретар ЕК Г.В.Оводенко
« 03 » червня 2021 р.

Київ – 2021

## ЗМІСТ

**ВСТУП** ..... **3**

**РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ** ..... **5**

1.1. Вступ ..... 5

1.2. Спектроскопія інфрачервоного відбивання ..... 6

1.3. Розрахунки спектрів ІЧ відбивання ..... 7

**РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ** ..... **10**

2.1. Оксид цинку-магнію: структурні та оптичні властивості ..... 10

2.2. Оксид цинку ..... 10

2.3. Структурні та оптичні властивості MgO ..... 16

2.4. Властивості потрійних сполук $Mg_xZn_{1-x}O$ ..... 17

2.5. Властивості карбіду кремнію ..... 20

**РОЗДІЛ 3. ТЕОРІЯ** ..... **23**

3.1. Теоретичні підходи ..... 23

3.2. Метод поляритонної спектроскопії ..... 24

**РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ** ..... **27**

4.1. Теоретичні розрахунки ..... 27

4.2. Розрахунок діелектричної проникності для монокристалів ZnO, MgO та 6H-SiC ..... 29

4.3. Спектри ІЧ відбивання: вплив $\gamma_f$, $\gamma_p$ і $\nu_p$ ..... 32

4.4. Спектри ІЧ відбивання плівки $Mg_xZn_{1-x}O$: вплив товщини ..... 35

4.5. Спектри ППВВ ..... 37

**ВИСНОВКИ** ..... **42**

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ** ..... **43**

# ВСТУП

Оксид цинку є широкозонним напівпровідником *n*-типу провідності, нетоксичним та відносно дешевим матеріалом. Він має високу термічну стабільність, а також хімічну, механічну та радіаційну стійкість, а також демонструє інтенсивне випромінювання в ультрафіолетовій-видимій області спектру. В останні роки значна увага дослідників різних лабораторій сконцентрована на потрійних сполуках на основі оксиду цинку, зокрема, твердому розчині $Mg_xZn_{1-x}O$. Цей інтерес зумовлений можливістю збільшення ширини забороненої зони оксиду цинку за рахунок його легування магнієм, що, як наслідок, сприяє розширенню робочої області лазерів, світлодіодів та фотодетекторів у бік більш глибокого ультрафіолету.

Зазначимо, що стрімкий розвиток мікроелектроніки та фотоніки висуває певні вимоги до методів дослідження матеріалів. Сьогодні, все більше уваги приділяється розробці неруйнівних методів моніторингу їх властивостей. Одним з таких методів є спектроскопії інфрачервоного відбивання (ІЧВ) та порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ). Першій з них використовується, як правило, для дослідження об’ємних матеріалів та товстих плівок, тоді як інший надає можливість досліджувати надтонкі шари (з товщиною декілька нанометрів). При цьому існує можливість одержання не тільки інформації про електрофізичні властивості, але і про морфологію зразків, а також відслідковувати її зміну при різних обробках. Так, нещодавно було продемонстровано успішне застосовано цих методів для визначення параметрів монокристалів оксиду цинку, оксиду магнію та карбіду кремнію, а також плівок оксиду цинку та оксиду алюмінію, напилених на підкладку кремнію та оксиду кремнію, або оксиду алюмінію. Було показано, що згадані вище спектри є дуже чутливими до типу плівки (напівпровідникова чи діелектрична), її товщини та провідності, а також прояві анізотропних властивостей.

Разом з цим, їх успішне застосування для визначення властивостей матеріалів потребує поглиблення теоретичних уявлень щодо взаємодії інфрачервоного світла з такими потрійними сполуками, визначенню впливу хімічного складу, кристалічної структури, а також інших параметрів матеріалів на інфрачервоні спектри. В даній роботі розглянуто взаємодію ІЧ випромінювання зі структурами, що являють собою плівки $Mg_xZn_{1-x}O$, розташовані на підкладці 6H-SiC, визначенню впливу товщини плівки та її хімічного складу, концентрації носіїв заряду та структурної досконалості на спектри ІЧВ та спектри ППВВ вказаної структури.

# РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

## 1.1. Вступ

Унікальні властивості матеріалів на основі оксиду цинку, як нелегованого, так і легованого різними домішками, зумовлюють їх використання для створення електронних пристроїв, сенсорів та детекторів випромінювання, а також для потреб медицини.

Одним зі способів розширення забороненої зони і підвищення фоточутливості в ультрафіолетовій області спектру є легування ZnO магнієм [1-2]. Однак, незважаючи на інтерес дослідників до цього матеріалу, процес утворення твердого розчину $Mg_xZn_{1-x}O$ [4], вплив вмісту магнію на концентрацію різного типу дефектів, а також на електричні і оптичні характеристики є недостатньо дослідженими, а відповідна інформація - іноді суперечливою [2]. Отже, дослідження оптичних, структурних та електричних властивостей твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}O$ є актуальним.

З точки зору застосування матеріалів $Mg_xZn_{1-x}O$, їх плівки є найбільш перспективними завдяки набагато нижчій вартості та простоті виготовлення у порівнянні з монокристалами. Такі плівки можна виготовляти на різних підкладках, зокрема Si, $SiO_2$, $Al_2O_3$, 6H-SiC та інші. У деяких роботах повідомлялося, що при збільшенні вмісту магнію зменшується електропровідність $Mg_xZn_{1-x}O$. Оскільки у більшості випадків плівки є полікристалічними, то з’ясування цього питання потребує розвитку методів визначення електропровідності в полікристалічних зразках, в тому числі з використанням неруйнівних методів, зокрема, методу інфрачервоної спектроскопії.

Одним із актуальних напрямків сучасної фізики напівпровідників та діелектриків залишається визначення оптичних та електрофізичних властивостей оптично-ізотропних та оптично-анізотропних структур.

Дослідження таких структур експресним та неруйнівним методом інфрачервоної спектроскопії дозволяє визначити електрофізичні параметри матеріалів, зокрема, концентрацію вільних носіїв заряду та їх рухливість, електричну провідність матеріалів, тощо.

## 1.2. Спектроскопія інфрачервоного відбивання

Спектроскопія інфрачервоного відбивання використовувалася у більшості випадків для визначення області залишкових променів монокристалічних зразків [8]. Лише на початку розвитку цього методу його розглядали як інструмент, що надає можливість спектральної фільтрації світла за допомогою області «залишкових променів» різних кристалів, зокрема оксиду магнію, фториду кальцію або літію.

Пізніше звернули увагу на оксид цинку. Типові криві ІЧ відбивання для MgO та ZnO наведено на рис.1.1. Було зазначено, що для використання таких властивостей кристалів для створення оптичних фільтрів бажаним є одержання прямокутної форми спектру, що досягалося за рахунок нанесення певної кількості покриттів різних типів, щоб змінити криву відбиття і наблизити її до прямокутної форми і при цьому знизити фон відбиття на короткохвильовій стороні смуги. Разом з цим використовувалися покриття, які були призначені для збільшення максимальної відбивної здатності в межах смуги, а в деяких випадках вони призводили до вирівнювання відбивної здатності по ній. Однак, реальні матеріали мають високу дисперсію та значне поглинання, що призводить до пошуку компромісу при розробці таких оптичних фільтрів.

Вивчення спектрів ІЧ відбивання надавало можливість визначити вплив досконалості кристалів та/або їх електропровідності на форму спектрів. Пошук таких матеріалів сприяв також розвитку теоретичних уявлень та розвитку принципів створення матеріалів зі специфічною

структурою. Все це розвинуло такий інструмент як спектроскопія інфрачервоного відбивання і надало інструмент для вирішення сучасних задач. Зокрема, за рахунок розв'язку оберненої задачі та моделюванню спектрів ІЧ відбивання виникла можливість отримувати електрофізичні параметри нових матеріалів і при цьому використовувати неруйнівні методи дослідження.

Нещодавно було розглянуто випадок нанесення плівки оксиду цинку та оксиду цинку-магнію на підкладку сапфіру і було розглянуто властивості структур напівпровідникова плівка – діелектрична підкладка [5, 6]. Було показано, що дослідження спектрів інфрачервоного відбивання дозволяє таких структур одержати інформацію щодо концентрації носіїв заряду, особливо у випадку коли плівка є полікристалічною. Було показано, що для моделювання спектрів ІЧ відбивання тонких плівок в області «залишкових променів» плівки та підкладки можна використовувати взаємоузгоджені параметри, отримані раніше для монокристалів оксиду магнію та оксиду цинку.

### 1.3. Розрахунки спектрів ІЧ відбивання

Було показано, що спектр відбивання є чутливим до ступеню легування плівки, а також до її товщини. Разом з цим було показано, що у випадку використання напівпровідникової підкладки у таких структурах є можливим існування поляритонів, і зазначено, що вивчення таких спектрів є одним зі способів дослідження резонансної взаємодії оптичних фононів та плазмонів плівки та підкладки.

Для обчислення спектрів ІЧ відбивання зазначених вище покриттів вимагають знання їх комплексного показника заломлення $n = n_\infty - ik$ в областях з сильною дисперсією. Цю інформацію можна отримати шляхом

обрахунків емпіричних кривих відбиття за допомогою співвідношень Лоренца та виразу Френеля для інтенсивності відбитої хвилі

$$n^2 - k^2 - n_\infty{}^2 = \sum_j \frac{A_j(\omega_{oj}{}^2 - \omega^2)}{(\omega_{oj}{}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_j{}^2}, \qquad (1)$$

$$2nk = \sum_j \frac{A_j \omega g_j}{(\omega_{oj}{}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_j{}^2}, \qquad (2)$$

$$R = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2}, \qquad (3)$$

де $n$ - реальна частина комплексного показника заломлення, $k$ - коефіцієнт екстинкції, а $n_\infty$ - високочастотне значення показника заломлення, яке отримало б, якби не було резонансу. $A_j$, $\omega_{oj}$ і $g_j$ - це відповідно сила осцилятора, власна частота та константа затухання $j$-ої моди. Початковий вибір цих трьох параметрів керується певними правилами, а $R$ обчислюється за допомогою комп'ютера з одночасним порівнянням розрахункової та експериментально виміряної кривої. Процес повторюється із уточненими значеннями параметрів до досягнення найкращого збігу кривої відбивання та кривої підгонки. При досягнені найкращої симуляції буде отримано оптимальне значення $n$ і $k$, а також $R$.

На рис.1.1 наведено, як приклад, розраховані у роботі [8] відповідні залежності для полірованих кристалів MgO та ZnO. При цьому частота повздовжнього та поперечного фононів розраховуються як частоти короткохвильового та довгохвильового країв навіть за тих умов, що спектри не мають особливих точок. Значення довжин хвиль цих фононів вказують на ширину смуги залишкових променів.

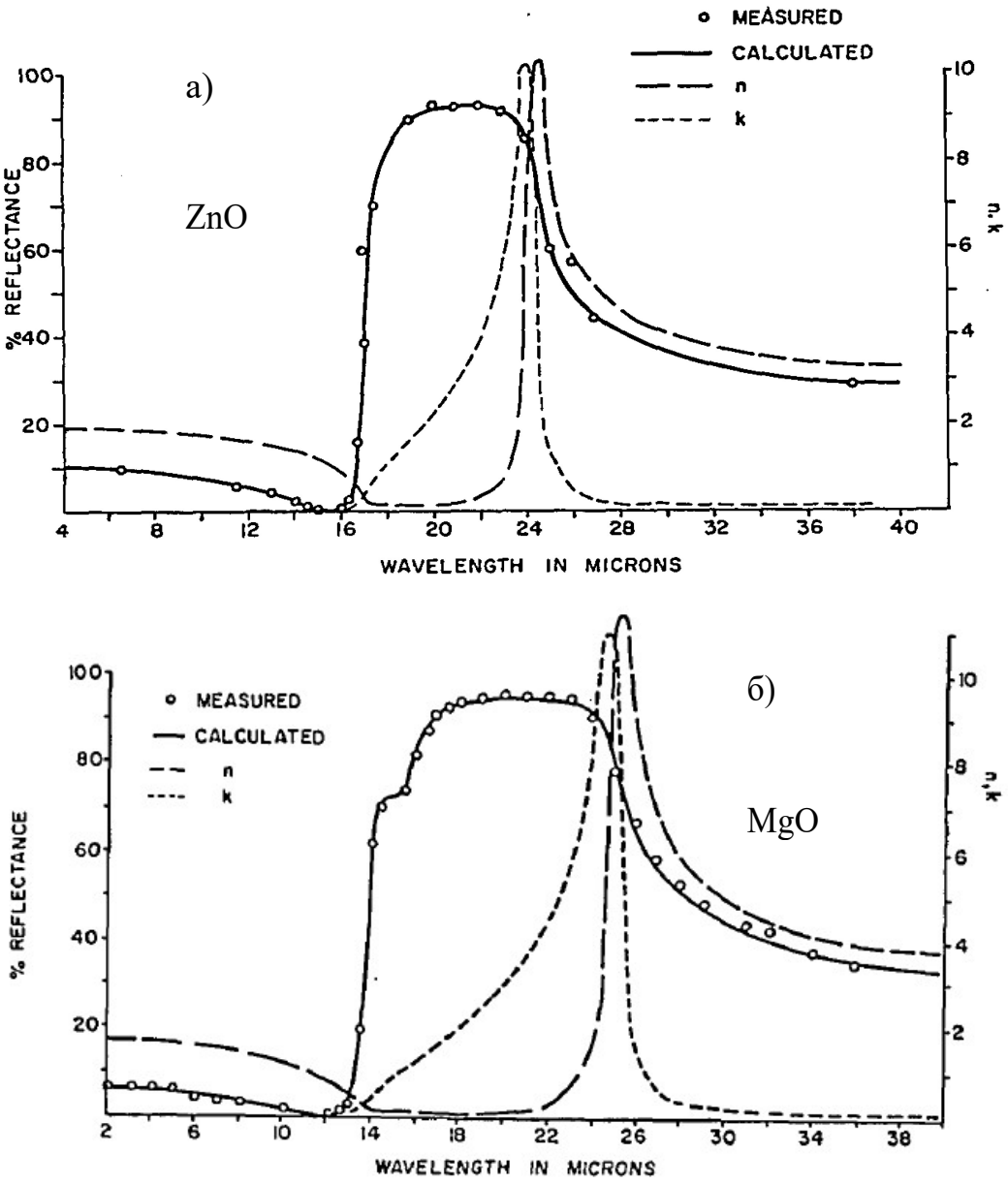



Рис.1.1. Спектри ІЧ відбивання кристалів ZnO (а) та MgO (б) [8].

В даній роботі розглянуто взаємодію ІЧ випромінювання зі структурами, що являють собою плівки $Mg_xZn_{1-x}O$, розташовані на підкладці 6H-SiC, визначенню впливу товщини плівки та її хімічного складу, концентрації носіїв заряду та структурної досконалості на спектри ІЧВ та спектри ППВВ вказаної структури. Але перед тим як звернути увагу на $Mg_xZn_{1-x}O$, розглянемо окремо структурні та оптичні властивості вихідних оксидів, а саме оксиду цинку, оксиду магнію та карбіду кремнію.

# РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

## 2.1. Оксид цинку-магнію: структурні та оптичні властивості

В цьому розділі буде розглянуто властивості потрійних сполук оксидів цинку-магнію. Але перед тим як звернути увагу на $Mg_xZn_{1-x}O$, розглянемо окремо структурні та оптичні властивості вихідних оксидів, а саме оксиду цинку та оксиду магнію, та визначимо основні параметри для подальших розрахунків.

## 2.2. Оксид цинку

Оксид цинку вважають "матеріалом майбутнього", незважаючи на те, що його використання почалось з 30-их років XX століття. Цьому сприяв розвиток технологій виробництва високоякісних монокристалів, що відкрило можливість створення електронні та оптоелектронні прилади [1]. Завдяки широкій забороненій зоні (3,25-3,37 еВ) і енергії зв’язку екситону 60 меВ за кімнатної температури, цей матеріал вважається альтернативою до нітриду галію при створенні світловипромінюючих ультрафіолетовій області спектру приладів.

За нормальних умов ZnO кристалізується у структуру вюрциту як показано на рис. 2.1. Його гексагональна гратка належить просторовій групі $P6_3mc$, і характеризується двома взаємопов'язаними підґратками, що утворюються іонами $Zn^{2+}$ та іонами $O^{2-}$. Взагалі, кожен іон $Zn^{2+}$ є оточеним тетраедрами, утвореними іонами $O^{2-}$, і навпаки. Ця тетраедрична координація породжує полярну симетрію вздовж гексагональної осі *c*. Ця полярність відповідає за ряд анізотропних властивостей ZnO, в тому числі його

п’єзоелектричні властивості та спонтанну поляризацію, а також є ключовим фактором у процесах росту кристалів, травлення та утворення дефектів.

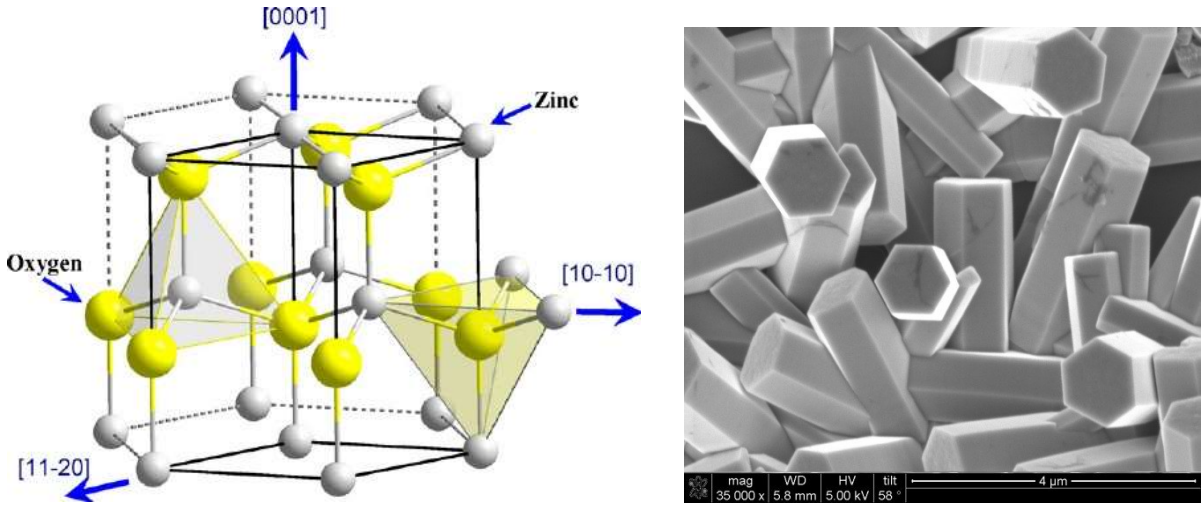



Рис. 2.1. Схематичне зображення структури гексагонального оксиду цинку та приклад реальних кристалів, зображення яких одержане за допомогою скануючого електронного мікроскопу.

Чотири найпоширеніші типи граней вюрциту ZnO - це полярні Zn-(0001) та O-(0001) грані (орієнтовані перпендикулярно осі *c*), а також неполярні (11-20) та (1010) грані, які обидві містять однакову кількість атомів Zn та O. Полярні Zn-(0001) та O-(000-1) грані, як відомо, мають різні хімічні та фізичні властивості, а O-(000-1) поверхня має дещо іншу електронну структуру порівняно з іншими трьома гранями [3]. Було виявлено, що полярні грані та грань (1010) є стабільними, тоді як грань (11-20) має меншу стійкість та більшу шорсткість поверхні, ніж її аналоги. Площина (0001) є базовою гранню кристалу.

Окрім полярних властивостей кристалів ZnO, тетраедрична координація цієї сполуки зумовлює $sp^3$ гібридизацію, характерну для ковалентних зв’язків. Однак сам по собі зв'язок Zn-O має іонний характер, і, це призводить до того, що ZnO розглядають як ковалентно-іонний матеріал [4].

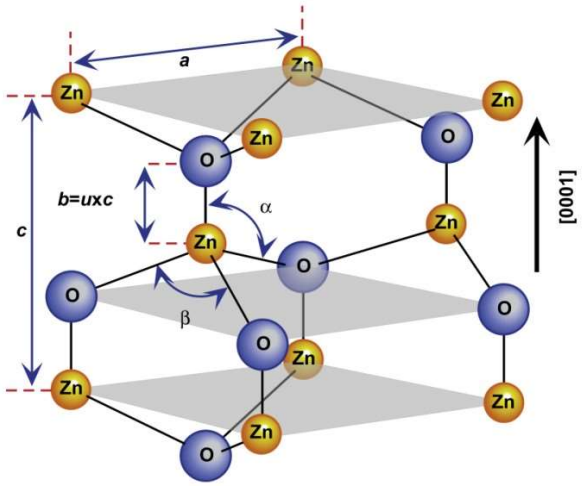



Рис. 2.2. Схематичне зображення гексагонального оксиду цинку з параметрами ґратки *a* базової грані та *c* у напрямку базової грані. Параметр *u* є довжина зв'язку або найближчий атом на відстані *u* = *b*/*c* (для ідеального кристалу *u* = 0,375), кут $\alpha$ та $\beta$ - кути зв'язків Zn-O (109,47° для ідеального кристалу). Адаптовано з [2].

Гексагональний оксид цинку має параметри гратки *a* = 3,2495 Å та *c* = 5,2069 Å, а густина ZnO становить 5,605 г/см$^3$ [5]. В ідеальному кристалі вюрциту співвідношення *c*/*a* та параметр *u* (який становить міру величини *a*, на яку кожен атом переміщується відносно наступного у напрямку осі *c*) корелюють зі співвідношенням *uc*/*a* = $(3/8)^{1/2}$, де *c*/*a* = $(8/3)^{1/2}$ і *u* = 3/8 для ідеального кристалу.

В реальних кристалах має місце відхилення цього співвідношення від ідеального, причому має місце зміна обох значень, але тетраедричні відстані в ґратці зберігаються приблизно постійними. Експериментально визначено, що для структури ZnO типу вюрциту, *u* = 0,3817 – 0,3856 та *c*/*a* = 1,593 – 1,6035 [1].

Крім фази вюрциту, ZnO також кристалізується в структуру цинкової обманки та кубічну, подібно кристалам NaCl. Елементарні комірки цих кристалічних ґраток наведено на рис. 2.3 разом з елементарною коміркою вюрциту.

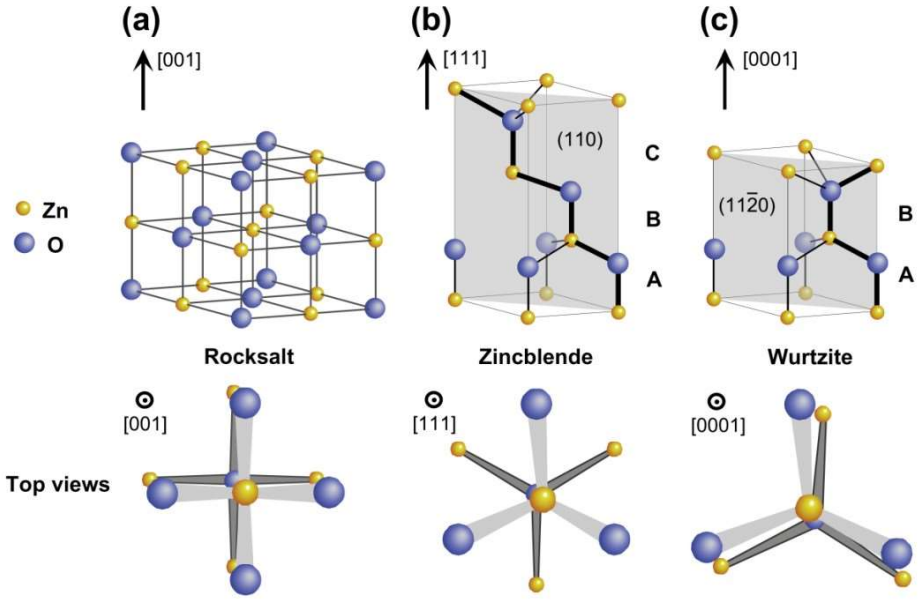



Рис. 2.3. Елементарні комірки кристалічних ґраток оксиду цинку та їх вигляд зверху для кубічної структури, а також цинкової обманки та вюрциту за даними роботи [2].

Основні параметри оксиду цинку, які буде використано для розрахунків спектрів ІЧ відбивання, наведено у табл.1.1.

Таблиця 1.1.

Параметри оксиду цинку [1]

| Діелектрична проникність | Орієнтація вектору електричного полю | ZnO | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Плівка | Монокристал | Монокристал |
| $\varepsilon_0$ | E⊥*c* | 7,46 | 7,77 | - |
| $\varepsilon_0$ | E ∥ *c* | 8,59 | 8,91 | - |
| $\varepsilon_\infty$ | E⊥*c* | 3,7 | 3,6 | 3,68 |
| $\varepsilon_\infty$ | E ∥ *c* | 3,78 | 3,66 | 3,72 |
| $m_e^*(m_0)$ | | 0,28 | | |
| $m_h^*(m_0)$ | | 0.78 | | |

Теоретично показано, що для ZnO є можливим існування 9 оптичних і 3 акустичних фононних гілок [4]. Два з дев'яти оптичних коливання є двократно вироджених коливаннями типу $E_1$ і $A_1$, які активні в ІЧ області спектра. Ці коливання можна побачити при вимірюванні спектрів комбінаційного розсіяння світла (рис. 2.4), а також спектрів ІЧ відбивання (рис. 2.5). Однак, деякі коливальні моди можуть проявлятися в спектрах комбінаційного розсіювання і бути відсутніми в спектрах ІЧ відбивання, і навпаки.

Для визначення частот фононів можна скористатися дослідженням різних авторів, виконаних для монокристалів та плівок. На рис. 2.4. наведено порівняння спектрів комбінаційного розсіювання, одержаних для монокристалів та плівок оксиду цинку. Зазначимо, що можуть також спостерігатися моди, пов'язані з комбінацією фононів, зокрема завдяки легуванню.

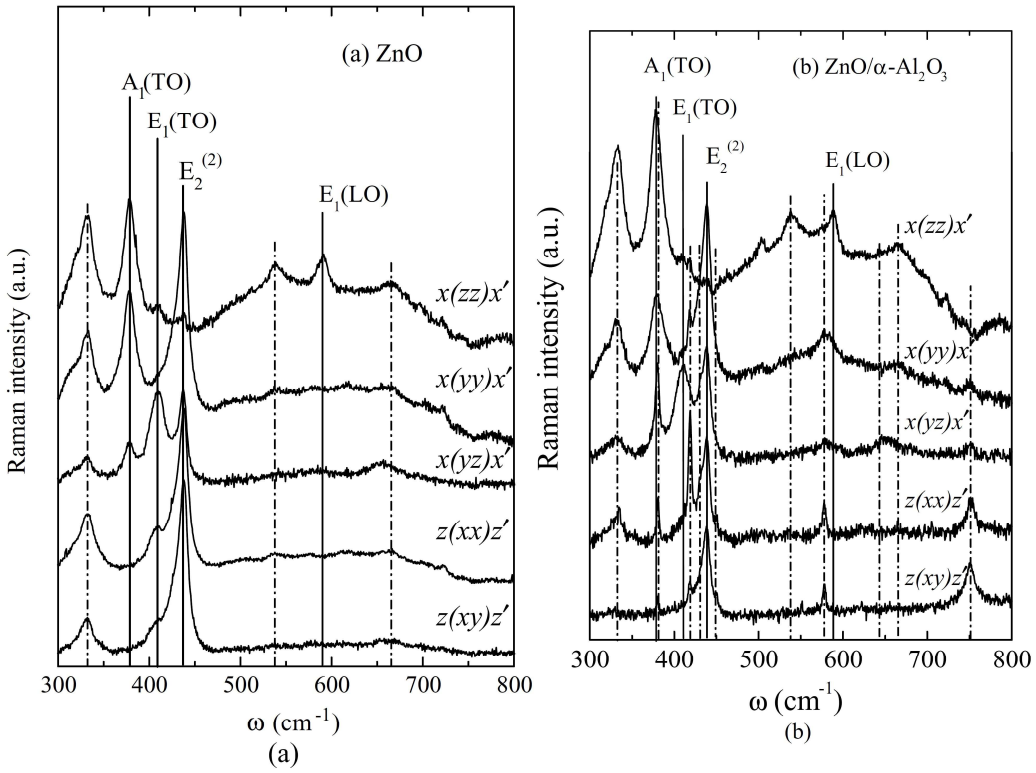
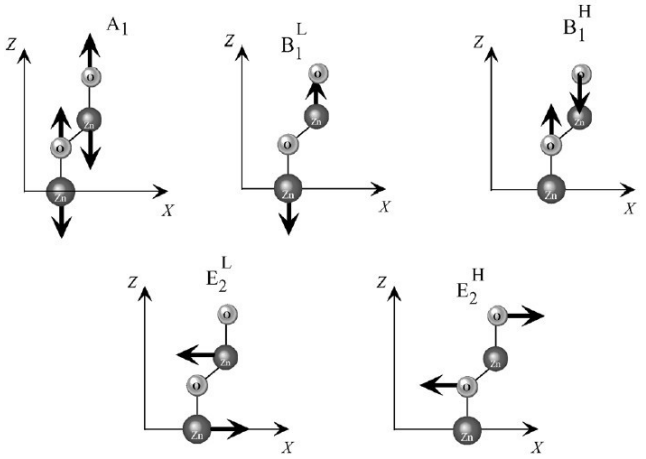



Рис. 2.4. Спектри комбінаційного розсіювання світла монокристалу та плівки оксиду цинку, в яких видно активні моди, що позначені на рисунку. Відтворено за даними [3].

Таблиця 1.2.

Типи фононів для різної поляризації і напрямків поширення та схематичне зображення відповідних коливальних мод

| Параметр | Поляризація фононів | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Розповсюдження фононів | | $X(E_1)$ | $Y(E_1)$ | $Z(A_1)$ | |
| | $X$ | $L$ ⊥ | $T$ ⊥ | $T\|\|$ | |
| | $Y$ | $T$ ⊥ | $L$ ⊥ | $T\|\|$ | |
| | $Z$ | $T$ ⊥ | $T$ ⊥ | $L\|\|$ | |




У таблиці 1.2 наведено типи поляризації та різні напрямки поширення фононів разом зі схематичним зображенням коливальних мод в оксиду цинку. У випадку коли напрямок осі $Z$ співпадає з напрямком оптичної осі $c$, тільки чисті поздовжні фонони поширюються вздовж осей $X$ та $Y$ і реєструються в спектрах ІЧ-відбивання за орієнтації $E \perp c$.

При поширенні фонона вздовж осі $Z$, в ІЧ діапазоні спектра проявляються лише поперечні фонони, які формують спектр ІЧ-відбивання за орієнтації $E \parallel c$. Зазначимо, що у випадку збудження коливань типу $A_1$ у напрямку $Z$ (тобто вздовж осі $c$), можна спостерігати спектр ІЧ-відбивання за орієнтації $E \parallel c$. Проте, в інших випадках спектр ІЧ-відбивання можна зареєструвати лише за орієнтації $E \perp c$.

Нагадаємо, що зв'язок Zn-O є змішаним іонно-ковалентним. Отже, сильне кулонівське поле призводить до розщеплення коливань типу $E_1$ і $A_1$ на поперечні і поздовжні складові, які позначають, зазвичай, як $\nu_{T\perp}$ і $\nu_{T\parallel}$, $\nu_{L\perp}$ і $\nu_{L\parallel}$.

## 2.3. Структурні та оптичні властивості MgO

Оксид магнію (MgO) є одним з найбільш поширених у природі мінералів і зазвичай зустрічається у вигляді прозорих кристалів. MgO практично нерозчинний у воді, але може бути розчинений у соляній, сірчаної та оцтової кислотах. MgO належить до кристалічної групи Fm3m і має кубічну структуру з параметром комірки $a = 4{,}216$ Å (рис. 2.4). У порівнянні з ZnO, MgO має значно більшу ширину забороненої зони (від 7,8 до 8,2 еВ), що зумовлює його прозорість у широкому спектральному діапазоні – від 300 нм до 1200 нм.

Завдяки термічній стабільності (температурі плавлення сягає 2800 °C) та його «не-активністю» в інфрачервоному діапазоні завдяки кубічній структурі, цей матеріал широкому використовується як матеріалу підкладок для тонких плівок в сучасній мікроелектроніці та для оптоелектронних пристроїв.

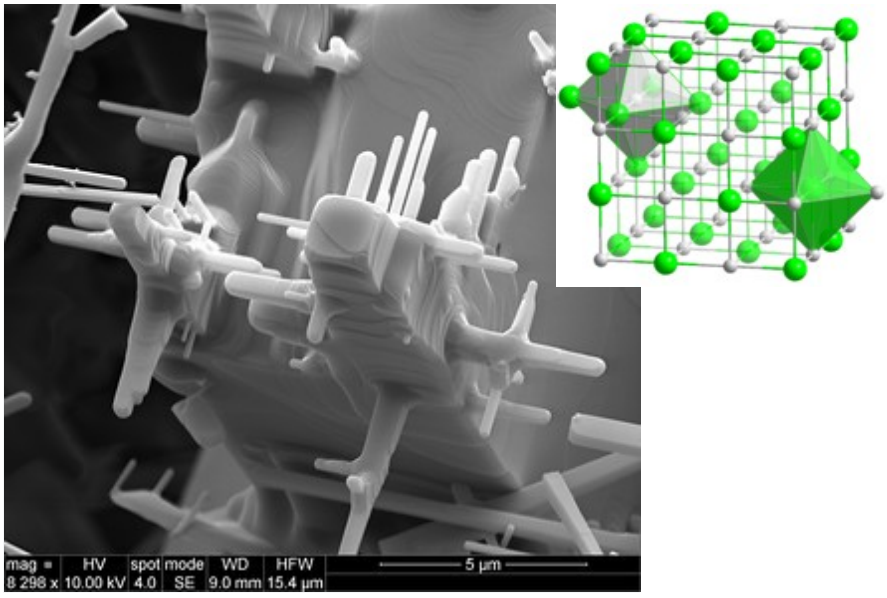



Рис. 2.4. зображення росту кристалу оксиду магнію у напрямку {100}, одержана за допомогою скануючого електронного мікроскопу. На вставці наведено схематичне зображення його кубічної структури.

Основні параметри оксиду магнію, які будуть використані для розрахунку спектрів ІЧ відбивання, наведено у табл.1.2.

Таблиця 1.3.

Параметри оксиду магнію

| Параметр | | MgO монокристалічний |
|---|---|---|
| Статична діелектрична проникність: | $\varepsilon_0$ | 9,39 |
| Високочастотна діелектрична проникність | $\varepsilon_\infty$ | 2,98 |
| Ширина забороненої зони | $E$g, еВ | 7,65-7,8 |
| Ефективна маса електронів | $m_e^*(m_0)$ | 0.35 |
| Ефективна маса дірок | $m_{hh}^*(m_0)$ | 1,60 [001], 2.77 [111] |
| | $m_{lh}^*(m_0)$ | 0,35 [001], 0,31 [111] |

## 2.4. Властивості потрійних сполук $Mg_xZn_{1-x}O$

Порівняння іонних радіусів $Mg^{2+}$ (0.57 Å) та $Zn^{2+}$ (0.60 Å) показує, що вони є дуже близькими за значеннями. Отже разом з однаковою валентністю цих іонів, можна вказати на те, що утворення твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}O$ має високу ймовірність. При вбудовуванні іонів магнію на місце цинку в кристалічній ґратці не потрібна компенсація заряду і можна очікувати незначну зміну у відстані між атомами. З цієї точки зору, збільшення вмісту MgO супроводжується збільшенням ширини забороненої зони в порівнянні з шириною забороненої зони ZnO. Однак виготовлення монокристалів потрійних сполук є доволі складною задачею, тому більшість результатів було одержано для порошкоподібних зразків та тонких плівок оксиду цинку-магнію (рис. 2.6).

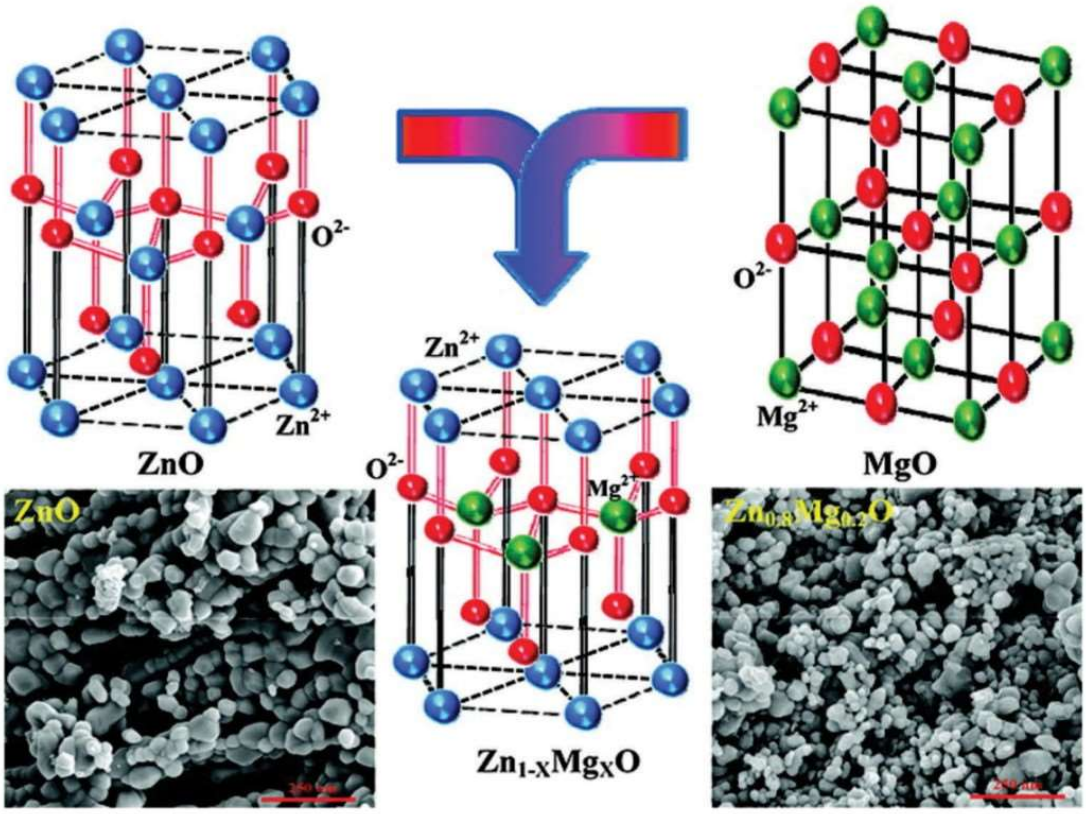



Рис. 2.6. Схематичне зображення поєднання кристалічних ґраток оксиду цинку та оксиду магнію та утворення гексагональної гратки твердого розчину $Mg_xZn_{1-x}O$ з x=0,2.

У роботі [4] було експериментально показано, що при вмісті Mg $x$<0,38 відбувається формування розчину з гексагональною ґраткою (рис. 2.7). При цьому ширина забороненої зони змінюється лінійно від $E_g$=3,27 до 4,28 еВ. Ці результати показали експериментально, що існують широкі можливості для модифікації оптичних та електрофізичних властивостей потрійних сполук $Mg_xZn_{1-x}O$, а також сприяє подальшій розробці світловипромінюючих приладів та фотодетекторів УФ діапазону.

Зазначимо, що у роботі [4] також було показано, що при збільшенні вмісту магнію до $x$=0,6, сполука має да типи кристалічної гратки і гексагональну і кубічну. При більшому вмісті магнію утворюється лише кубічна структура. Отже, з точки зору анізотропії властивостей, дослідження

твердих розчинів з вмістом магнію до $x$=0,6 має певний інтерес. Однак, можна очікувати, що найкраще така анізотропія може проявлятися для матеріалів з x≤0,38.

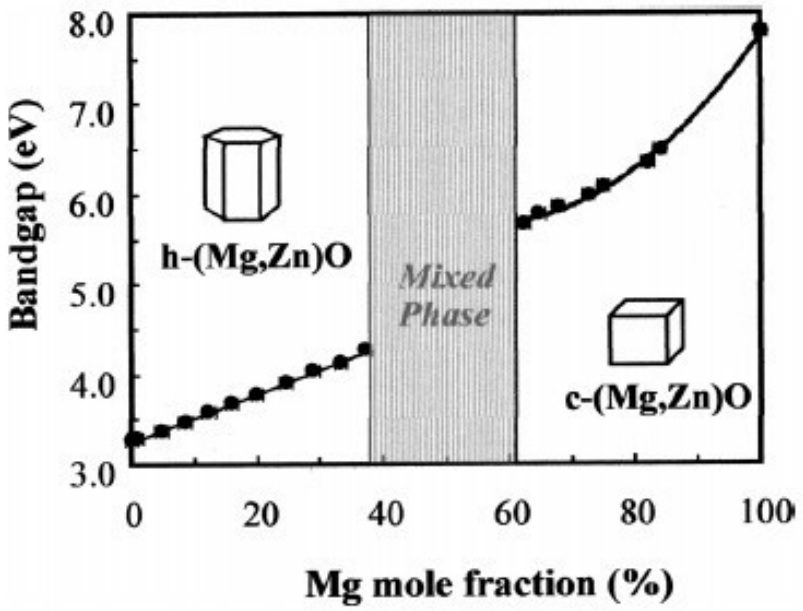



Рис. 2.7. Вплив вмісту магнію на криталічну структуру та ширину забороненої зони твердого розчину $Mg_xZn_{1-x}O$.

Для проведення подальших розрахунків було обрано матеріали з $x$=0,2, в яких спостерігається лише гексагональна структура. При цьому значення діелектричної проникності (статичної та високочастотної) буде обрано на основі аналізу даних роботи [2], і які наведено на рис. 2.8. Можна бачити, що при збільшенні вмісту магнію $\varepsilon_\infty$ зменшується, тоді як $\varepsilon_0$ змінюється незначне. Отже, для x=0,2 та випадку $\boldsymbol{E} \perp c$ скористаємося значеннями $\varepsilon_\infty$ = 3,4 та $\varepsilon_0$ = 6,6, хоча для монокристалів ці значення можуть бути дещо вище.

Вище було зазначено, що для плівки $Mg_xZn_{1-x}O$ виготовляють на різних підкладках. Одним з цікавих випадків є виготовлення таких плівок на підкладці 6H-SiC, яка має гексагональну структур та характеризується анізотропією властивостей, як буде показано нижче.

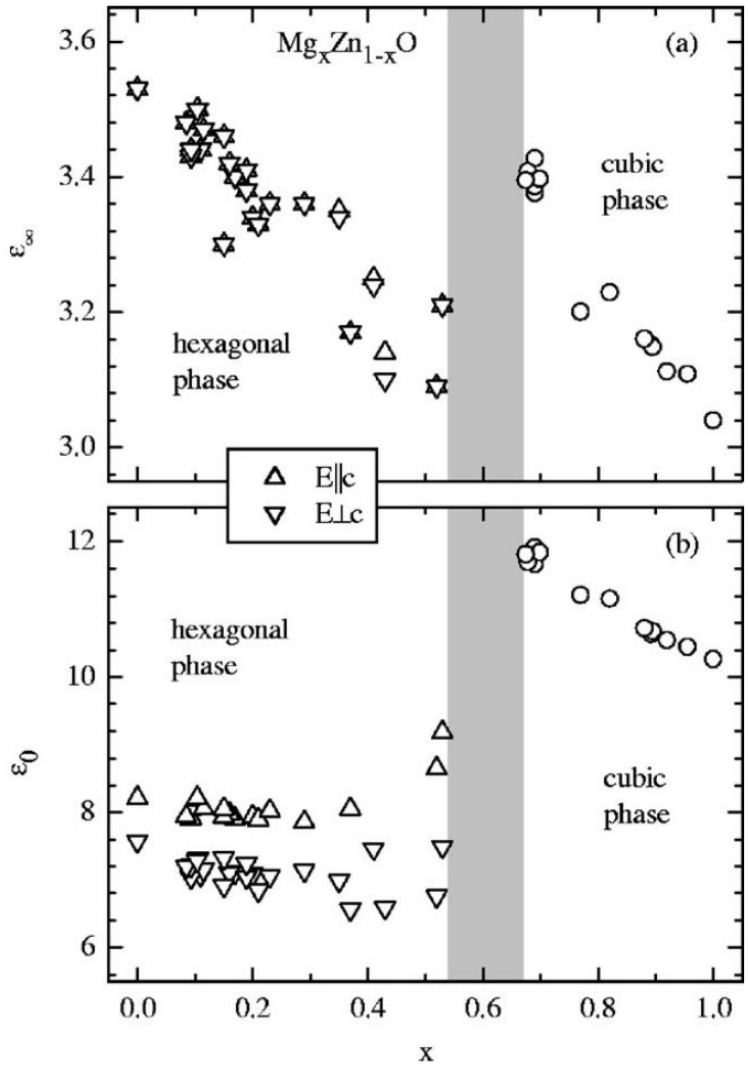



Рис. 2.8 . Високочастотна (а) та статична (б) діелектрична проникність тонкої плівки $Mg_xZn_{1-x}O$ з гексагональною та кубічною структурою. Сірим прямокутником позначено перехідну область між різними типами кристалічної ґратки. Символи r та s відповідають значенням для напрямку вектору електричного полю $\boldsymbol{E} \| c$ та $\boldsymbol{E} \perp c$, відповідно.

## 2.5. Властивості карбіду кремнію

Карбід кремнію (SiC) є єдиною сполукою кремнію та вуглецю, яка може існувати у твердому стані. Зв'язки Si-C мають іонно-ковалентну природу, що зумовлює особливі фізико-хімічні властивості цього матеріалу, зокрема, термічну, радіаційну та хімічну стійкість. Хоча карбід кремнію

виготовляється промисловістю протягом століття, лише нещодавно на нього звернули увагу як на напівпровідник і почали створювати високо потужні та радіаційно стійкі пристроїв, що працюють за високих температур. SiC застосовується для електричних перемикачів та датчиків масла при бурінні, в літаках тощо, де не може бути використані ні Si, ні GaAs.

Політипізм є унікальною особливістю SiC. Існує багато політипів карбіду кремнію, які розглянуто нижче [7]. Якщо ми позначимо пару атомів Si-C в площині A в тісній упаковці як Aa, а в B-площині як Bb, так і в C-площині як Cc, тоді ми можемо створити ряд «конструкцій» шляхом зміни послідовності різних площин вздовж головної кристалічної осі. Для організації типу $(AaBbCc)_n$ утворюється структура типу 3C-SiC (кубічна стурктура, «цинкова обманка»), а для організації площин $(AaBb)_n$ – типу 2H-SiC з гексагональною структурою (типу вюрциту). Інші послідовності, такі як $(AaBbAaCc)_n$ згенерують структуру типу 4H-SiC.

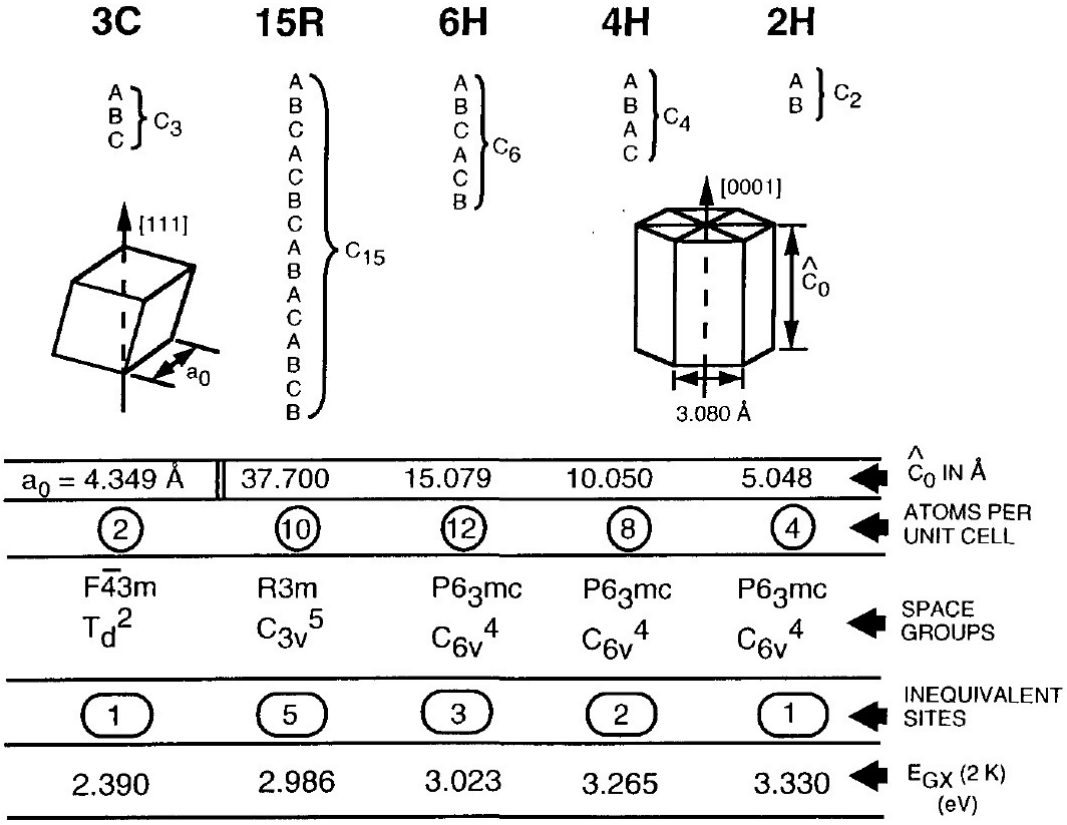



Рис. 2.9. Послідовності організації та вибрані фізичні властивості п’яти основних політипів SiC [7].

На рис. 2.9 наведено 5 основних політипів карбіду кремнію і перелічено ряд їх важливих властивостей. Позначення Aa, Bb, Cc скорочено до A, B, C. Кількість атомів в елементарній комірці змінюється від політипу до політипу і суттєво впливає на коливальні спектри та енергію забороненої зони, що, в свою чергу, впливає на фізичні властивості різних політипів.

В даній роботі основну увагу приділено монокристалам типу 6H-SiC, які розглянуто в якості підкладок для шарів потрійних сполук оксиду цинку-магнію. Цей вибір було зумовлено тим, що 6H-SiC належіть до просторової групи $C^4_{6V}$ ($P6_3mc$) і демонструє анізотропію властивостей плазмонної та фононної підсистеми. Карбід кремнію має рід унікальних оптичних властивостей, але в цій роботі основну увагу буде приділено спектрам ІЧ відбивання. На рис. 2.10 наведено спектр шарів SiC, синтезованих на підкладці кремнію, а також його теоретичний обрахунок.

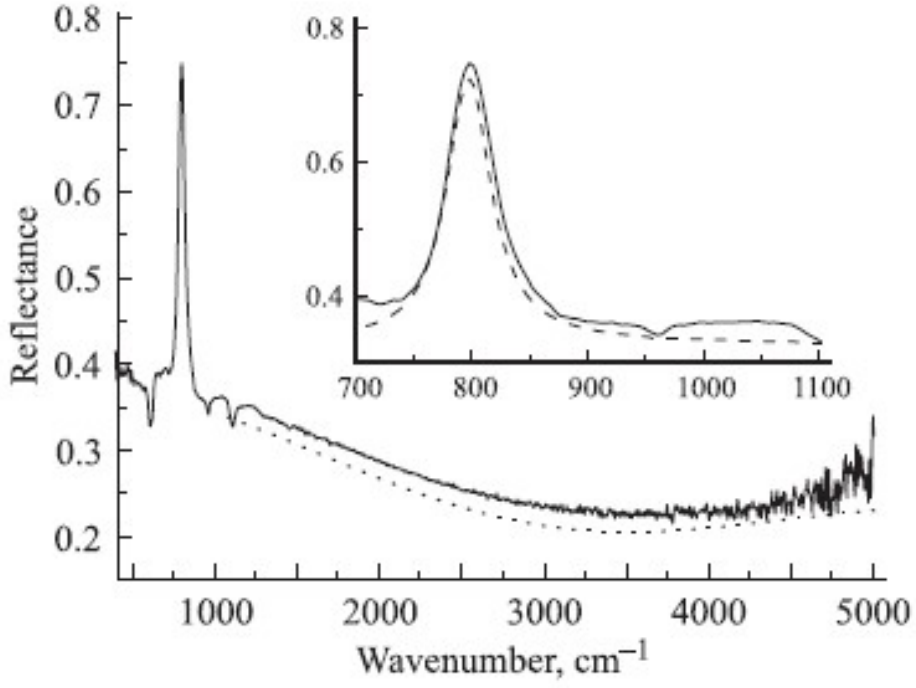



Рис.2.10. Експериментальний спектр ІЧ відбивання шарів SiC, розташованих на підкладці кремнію (суцільна крива) та його теоретична симуляція (пунктирна крива), наведені для області 100-5000 $см^{-1}$ та 700-1100 $см^{-1}$ [9].

# РОЗДІЛ 3. ТЕОРІЯ

## 3.1. Теоретичні підходи

Більшість фізичних процесів, в яких приймають участь поляритони, а також їх закон дисперсії, можна описати за допомогою макроскопічного (напівкласичного) підходу. Він використовує систему рівнянь Максвелла для електромагнітного полю у середовищі. Для просторово обмежених системи, задача повинна доповнюватися полями поза кристалом та належними граничними умовами. Ці рівняння повинні поєднуватися з рівнянням матеріалу, яке пов'язує поля **D** і **E** через тензор діелектричної проникності . Тензор можна отримати з мікроскопічної теорії або експерименту. В ізотропному середовищі з врахування просторової дисперсії,

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \boldsymbol{k}) = \varepsilon_{\mathrm{t}}(\omega, k)\left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}\right) + \varepsilon_1(\omega, k)\frac{k_i k_j}{k^2}$$

де *i*- відповідно, поперечна та поздовжня діелектрична проникності, і є символом Кронекера.

Умова визначає дисперсію поздовжньої хвилі, яка не взаємодіє безпосередньо з поперечними фотони. У свою чергу, полюси функції визначають поперечні «оголені» збудження середовища. Як показано нижче, поляритони - це просто поперечні нормальні режими в середовищі поблизу цих частот. Макроскопічний опис ефективний, оскільки довжина хвилі світла значно перевищує постійну ґратки та екситонний радіус. Екситони - це збудження в середовищі в наближенні, коли відбувається лише миттєва кулонівська взаємодія між молекулами (або атомами). Як відомо з квантової електродинаміки, поляритони з'являються в результаті взаємодії між екситонами та поперечними фотонами. Такий опис може також застосовуватися до низьковимірних структур (таких як моношар або ланцюг

молекул), коли діелектричний тензор не може бути введений, а макроскопічний опис не дійсний. Цей підхід використовує формалізм другого квантування, і поляритони з’являються в результаті діагоналізації повного Гамільтоніан кристала, який є сумою гамільтоніанів «оголених» поперечних фотонів, «оголених» екситонів та гамільтоніана їх взаємодії. Повний гамільтоніан можна діагоналізувати операторами, які є лінійними комбінаціями операторів «оголених» фотонів та «оголених» екситонів. Поруч з резонансом ці оператори мають такий вигляд де і є, відповідно, операторами створення та анігіляції фотонів та екситонів, а r позначає верхня або нижня поляритонічна гілка відповідно [10]. При резонансі, у рамках лінійної оптики ці два підходи дають однакові результати, і вибір між ними є лише питанням зручності.

Досить часто для розрахунку оптичної реакції системи використовується напівкласичний (макроскопічний) підхід. Квантовий (мікроскопічний) формалізм описує поляритони як квазічастинки і може бути використаний для обговорення колективних властивостей поляритонів та їх статистики, що є більш зручним при розгляді нелінійних процесів в кристалах.

### 3.2. Метод поляритонної спектроскопії

Поляритон - це квазічастинка, що виникає внаслідок сильної взаємодії електромагнітних хвиль з електричними (або магнітними) дипольними збудженнями кристалічної ґратки, тобто з будь-яким коливальним збудженням, яке може поєднуватись зі світлом. Існують різні типи поляритонів, зокрема, фононні поляритони, які виникають в результаті взаємодії інфрачервоного фотона з оптичним фононом; екситонні поляритони, які є наслідком взаємодії видимого світла з екситоном; міжпідзонні поляритони, зумовлені зв'язком інфрачервоного фотона з

міжзонним коливальним збудженням; поверхневі плазмон-поляритони, які виникають за рахунок взаємодії поверхневих плазмонів з фотонами.

За визначенням, поляритони - це квазічастинки в середовищі, які утворюються в результаті взаємодії та змішування світла з дипольним активним переходом середовища. Класична теорія світлових хвиль в іонних кристалах поблизу оптичних фононних частот була запропонована Толпиго (1950) і Хуан (1951) на початку 1950-х. Пізніше квантова теорія світлових хвиль поблизу екситонних резонансів і концепція поляритонів була розроблена у роботах Фано (1956), Хопфілда (1958) та Аграновича (1959).

Розглянемо електромагнітну хвилю, яка поширюється в середовищі, і нехай частота хвилі буде близькою до деякого резонансу частота середовища. Ці частоти, як правило, пов'язані з деякими квазічастинками. Вони можуть мати електронний характер, такі як екситони Френкеля або Ванніє-Мотта, або бути пов'язаними з коливаннями ґратки як оптичні фонони в іонних кристалах. Електромагнітне поле поляризує середовище. Поляризація, яка є високою поблизу резонансної частоти, у свою чергу впливає на електромагнітне поле. Можна розглядати це як взаємодію між «оголеним» фотоном і «оголеним» збудженням середовища. Коли взаємодія досить сильна, спектр збудження середовища істотно змінюється. Поряд з резонансом між світловою модою і режимом збудження середовища, їх криві дисперсії перетворюються на дві - «нижню» та «верхню» - розщеплені поляритонні гілки. Іншими словами, зона розміром $2\Delta$, де $\Delta$ - сила зв’язку, визначена нижче, відкривається в спектрі збудження. Цю ситуацію називають режимом сильної зв'язку.

Грубо кажучи, поляритони мають властивості як «оголених» фотонів, так і «оголених» збуджень середовища. Цей змішаний характер поляритонів призводить до багатьох цікавих фізичних властивостей.

Зазвичай вказують тип збудження кристалів, який бере участь у формуванні поляритонів, додаючи префікси: „Екситон – поляритони“,

„плазмон – поляритони“ та „оптичний фонон – поляритони“. Квазічастинки, які з’являються в результаті взаємодія між електромагнітним полем і резонансами магнітної проникності, відомі як "магнітні поляритони" [10].

Спектроскопія інфрачервоного відбиття є більш чутливою до взаємодії плазмонів з фононами, оскільки їх зв'язок суттєво впливає на спектри в діапазоні залишкових променів, коли значення $\nu_P$ наближається до $\nu_L$ [5,6,11- 13]. Моделювання експериментального спектру ІЧ відбивання дозволяє оцінити електрофізичні параметри напівпровідникових матеріалів. Однак, застосування цього методу для багатошарових зразків вимагає розробки нових фізичних моделей. Моделювання спектрів ІЧВ у діапазоні залишкових промені відповідних матеріалів можуть бути виконані з урахуванням діелектричну проникність усієї системи, представленою сумою доданків "фононної" і "плазмонної" підсистем і враховуючи їх взаємодію. Звичайно, що така взаємодія є незначною вдалі від частоти резонансу, проте суттєво впливає на спектри поблизу неї. Саме цей факт потрібно враховувати, щоб уникнути розбіжностей при моделюванні експериментальних спектрів в діапазоні «залишкових променів» досліджуваних матеріалів.

У загальному випадку, при обробці спектрів ІЧ відбивання необхідно розглянути електрофізичні властивості кожного матеріалу. Для структури плівка-підкладка спочатку моделюються спектр ІЧ відбивання підкладки, а потім всієї структур в цілому. Оскільки коефіцієнти затухання фононів і плазмонів визначається кристалічною якістю матеріалів, саме ці коефіцієнти повинні бути враховані для отримання найкращого збігу між змодельованими та експериментально отриманими спектра ІЧ відбивання структур.

# РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

## 4.1. Теоретичні розрахунки

Теоретичні дослідження спектрів ІЧ-відбивання плівки MgZnO, розташованої на підкладці 6H-SiC було виконано для області «залишкових променів» ZnO, MgO та 6H-SiC з використанням математичних виразів, одержаних на основі робіт [11-13]. В цьому випадку підкладка вважається «напівнескінченною» напівпровідниковою підкладкою, однак не враховується поглинання плівки та підкладки в ІЧ-області спектра. Разом з цим, взаємодія ІЧ випромінювання з фононною та плазмовою підсистемами плівки MgZnO враховується для $E \perp c$, а діелектрична проникність характеризується адитивним внеском активних оптичних фононів і плазмонів:

$$\varepsilon_1(\nu) = (\varepsilon_2) + [(\varepsilon) = \varepsilon + (\nu - )]/[\nu] - \nu -$$

$$-(\nu^2{}_{pj}\varepsilon_{\infty j})/[[\nu \quad )]],$$

$$(\nu + i\gamma_{pj}$$

де $\nu_T$, $\nu_L$, – частоти поперечного і поздовжнього оптичних фононів; $\gamma_f$ - коефіцієнт затухання оптичного фонона; $\gamma_p$ і $\nu_p$ – коефіцієнт затухання та частота плазмового резонансу.

Розрахунки частотної залежності діелектричної проникності та спектрів ППВВ було виконано за допомогою математичних редактори Wolfram Mathematica та MATCAD. При цьому використовувалися параметри для оксиду цинку та оксиду магнію, наведені у розділі 2. Розрахунок

виконувався для випадку, коли вектор ***E*** падаючої електромагнітної хвилі є перпендикулярним до оптичної осі кристала *c*.

Для зручності проведення розрахунків, вираз для діелектричної проникності було адаптовано таким чином, щоб отримати безпосередньо значення дійсної та уявної частини, скориставшись рівнянням $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Детальне перетворення формул наведено нижче:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{\omega_p^2 - \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} =$$

$$= 1 + \frac{(\omega_p^2 - \omega_0^2)(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma) - \omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} =$$

$$= \frac{(\omega_0^2 - \omega^2 + \omega\gamma) + (\omega_p^2 - \omega_0^2)(\omega_0^2 - \omega^2) - \omega_p^2\omega\gamma(\omega_p^2 - \omega_0^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} + i\frac{\omega\gamma(\omega_p^2 - \omega_0^2) + \omega_p^2\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} =$$

$$= \frac{\omega^2\omega_0^2 + \omega\gamma + (\omega_p^2 - \omega_0^2)(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega_p^2\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} +$$

$$+ i\left(\frac{\omega\gamma(\omega_p^2 - \omega_0^2) + \omega_p^2\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} + \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega^2\omega_0^2 + \gamma^2}\right)$$

$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0\left(\frac{(\omega_p^2 - \omega_0^2)(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega_p^2\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}\right),$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0\left(\frac{\omega\gamma(\omega_p^2 - \omega_0^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} + \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega^2\omega_0^2 + \gamma^2}\right),$$

$$\varepsilon = (n + i\kappa)^{"},$$

$$n = 4\sqrt{|\varepsilon| + \varepsilon_1}, \qquad \kappa = 4\sqrt{|\varepsilon| - \varepsilon_1}$$

$$R = \left|\frac{n + i\kappa - n_0}{n + i\kappa + n_0}\right|^2 = \frac{(n - n_0)^2 + \kappa^2}{(n + n_0)^2 + \kappa^2} = \frac{|\varepsilon| = 7\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{n^2 + \kappa^2 + n_0^2 - 2nn_0}$$

$$= \frac{|\varepsilon| + n_0 - n_0 : 2(|\varepsilon| + \varepsilon_1)}{|\varepsilon| + n_0^2 + n_0 : 2(|\varepsilon| + \varepsilon_1)}$$

Для випадку $n_0 = 1$, маємо, що

$$\frac{n + i\kappa - 1}{n + i\kappa + 1}^2 = \frac{|\varepsilon| + 1 - : 2(|\varepsilon| + \varepsilon_1)}{|\varepsilon| + 1 + : 2(|\varepsilon| + \varepsilon_1)}$$

$$R = \left|\frac{n + i\kappa - 1}{n + i\kappa + 1}\right|^2$$

Розрахунки з використанням наведених вище формул проводилися для проводилися для $\gamma_f$=1-1000 для ZnO, MgO та 6H-SiC (табл.5.1). Для останнього матеріалу плазмова частота та коефіцієнт затухання були обрані в діапазоні $\gamma_p = \nu_p$=100-500 см$^{-1}$.

Таблиця 5.1

Параметри, використані для розрахунків діелектричної проникності та спектрів ІЧ відбивання

| Параметри | $\varepsilon_0$ | $\varepsilon_\infty$ | $\nu_T$, см$^{-1}$ | $\nu_L$, см$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| ZnO ($E \perp c$) | 8.1 | 3.95 | 412 | 591 |
| MgO ($E \perp c$) | 2.98 | 9.39 | 416 | 738 |
| 6H-SiC ($E \perp c$) | 9.66 | 6.52 | 797 | 961 |

## 4.2. Розрахунок діелектричної проникності для монокристалів ZnO, MgO та 6H-SiC

Розрахунки проводилися для різних значень коефіцієнт затухання оптичного фонона ($\gamma_f$), а також $\gamma_p$ і $\nu_p$ – коефіцієнт затухання та частота плазмового

резонансу. Надалі ми розглянемо як зміна $\gamma_f$ впливає на діелектричну проникність кожного з матеріалів. Виявилося, що зміна $\gamma_f$ призводить до розширення та зменшення за інтенсивністю діелектричної сталої в області сильної дисперсії.

На рисунках 5.1-5.3 наведено змодельовані частоті залежності діелектричної проникності для ZnO (рис.5.1.), MgO (рис.5.2) та 6H-SiC (рис.5.3) в залежності від величині затухання фонону. Можна бачити, що для всіх матеріалів зростання $\gamma_f$ призводить до спотворення залежності $\epsilon(\nu)$ при

$E \perp c$ для ZnO відбивання в області залишкових променів відповідних матеріалів.

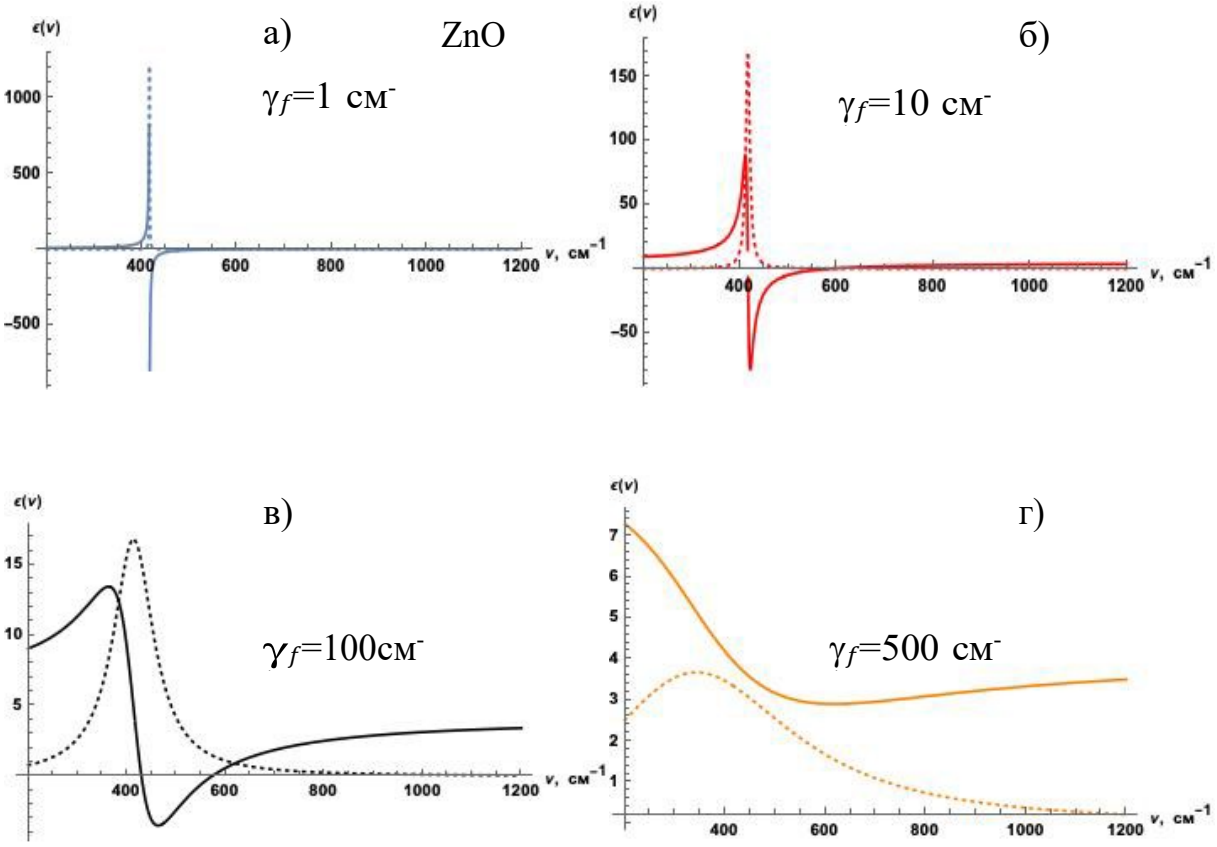



Рис.5.1. Залежність дійсної (суцільна крива) та уявної (пунктирна крива) частини діелектричної проникності від величини затухання фонону.

Як видно, зі збільшенням значення коефіцієнту затухання, значення діелектричної проникності різко зменшується. Також спостерігається

тенденція зменшення частоти, при якій досягається екстремум функції. Наприклад, екстремум функції при $\gamma_f = 1$, $\varepsilon_1 = 800$ при $\nu = 450$ см$^{-1}$, тоді як для $\gamma_f = 10$ см$^{-1}$ екстремум функції досягається при $\nu = 400$ см$^{-1}$, $\varepsilon = 80$, для $\gamma_f = 100$ см$^{-1}$ $\nu = 400$ см$^{-1}$, $\varepsilon_1 = 80$. При значенні $\gamma_f = 500$, $\varepsilon$ матиме найбільше значення при $\nu = 200$см$^{-1}$.

На рис. 5.2. представлені результати розрахунків $\epsilon(\nu)$ при $E \perp c$ для MgO.

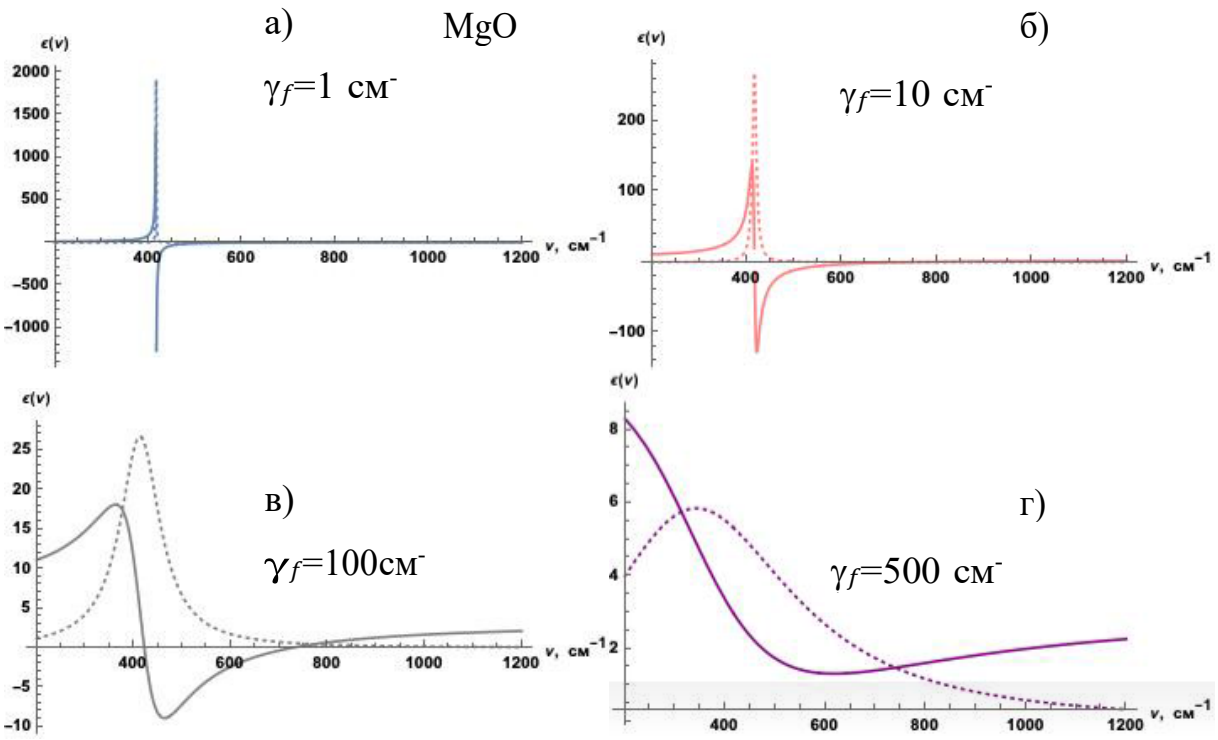



Рис.5.2. Залежність дійсної (суцільна крива) та уявної (пунктирна крива) частини діелектричної проникності від величини затухання фонону для MgO.

На рис. 5.3. наведено зміну поведінки діелектричної проникності для 6H-SiC. Аналіз даних для оксиду магнію та карбіду кремнію вказує на подібність результатів. Оскільки затухання фонону відображає структурну досконаліть матеріалів, то можна очікувати, що в полікристалічних матеріалах, такі, які плівки ZnO, MgO та їх тверді розчини, а також карбіду кремнію затухання фонону буде більшим, ніж у відповідних кристалах.

Зокрема такий результат було продемонстровано для плівки карбіду кремнію у роботі [3]. Було показано, що для плівки $\gamma_f = 1$ см$^{-1}$, а для кристалу – 1-4 см$^{-1}$.

Для всі матеріалів було визначено області, де діелектрична проникність може матиме значення $\varepsilon < 0$, тобто в них є можливим утворення поляритонів. Зокрема, для оксиду цинку така область належіть діапазону 500–800 см$^{-1}$.

На основі цих даних було проведено дослідження впливу вказаних параметрів на спектри ІЧ відбивання.

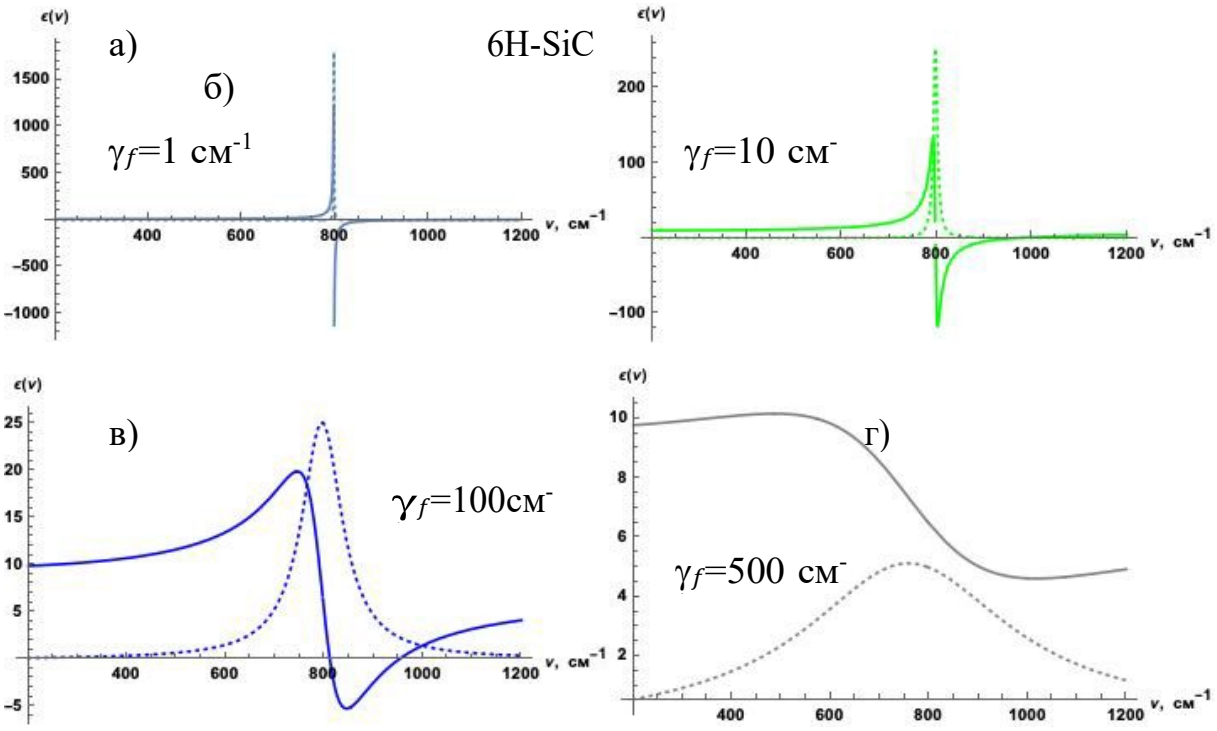



Рис.5.2. Залежність дійсної (суцільна крива) та уявної (пунктирна крива) частини діелектричної проникності від величини затухання фонону для MgO.

## 4.3. Спектри ІЧ відбивання: вплив $\gamma_f$, $\gamma_p$ і $\nu_p$

Залежність спектрів ІЧ відбивання для оксиду цинку наведено на рис.5.4. Можна бачити, що область залишкових променів розміщена у діапазоні 400 – 600 см$^{-1}$. При збільшенні величини затухання фонону

коефіцієнт відбивання $R$ зменшується до 0,5 при ν = 450 см$^{-1}$ (рис.5.4). Подібну поведінку було одержано для MgO та SiC.

Слід зазначити, що розрахунки виконані для монокристалів та плівок товщиною 20 мкм збігаються. Цей факт свідчить про те, що спектри ІЧ відбивання є нечутливими до внеску підкладки для плівок великої товщини. Останні можуть розглядатися як монокристали в цьому випадку.

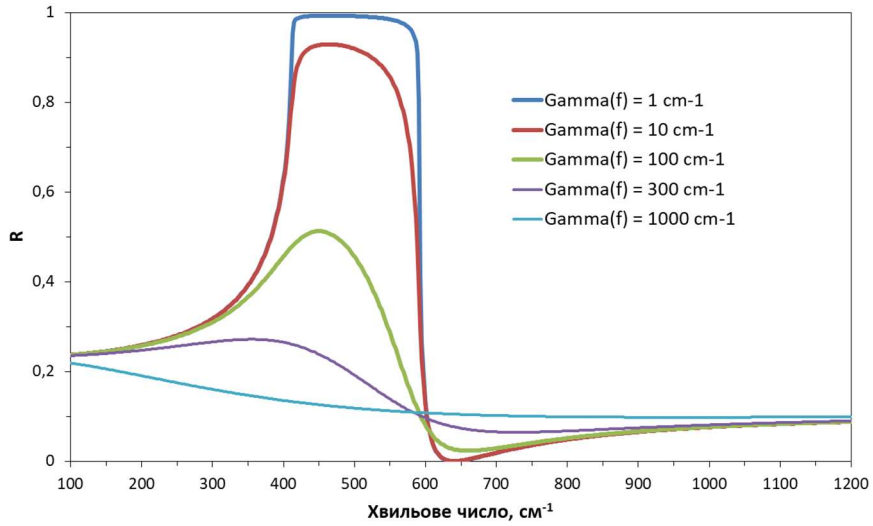



Рис.5.4. Розрахункові спектри ІЧ-відбивання $R(\nu)$ монокристалу ZnO при орієнтації $E \perp c$ Затухання фонону вказано на рисунку.

Порівняння спектрів відбивання всіх трьох матеріалів наведено на рис.5.5. Можна бачити, що області залишкових променів ZnO та MgO перекриваються між собою, але не перекриваються з областю залишкових променів карбіду кремнію (800 – 1000 см$^{-1}$ ). Однак, область «залишкових променів» ZnO розміщена повністю в області «залишкових променів» MgO. Цей факт потрібно враховувати при моделюванні структури $Mg_xZn_{1-x}O$/6H-SiC.

Порівняння спектрів, одержаних при різних затуханнях фонону (рис.5.5) вказує на те, що при збільшенні його величини має місце спотворення форми спектру, а також зменшення коефіцієнту відбивання.

Зазначимо, що при врахуванні внеску плазмонів у ці спектри відбуваються подібні зміни. Однак вони є набагато меншими, ніж вплив параметру $\gamma_f$. Цей факт свідчить на користь того, що у на форму спектрів відбивання основний вплив оказує структурна досконаліть кристалів та плівок.

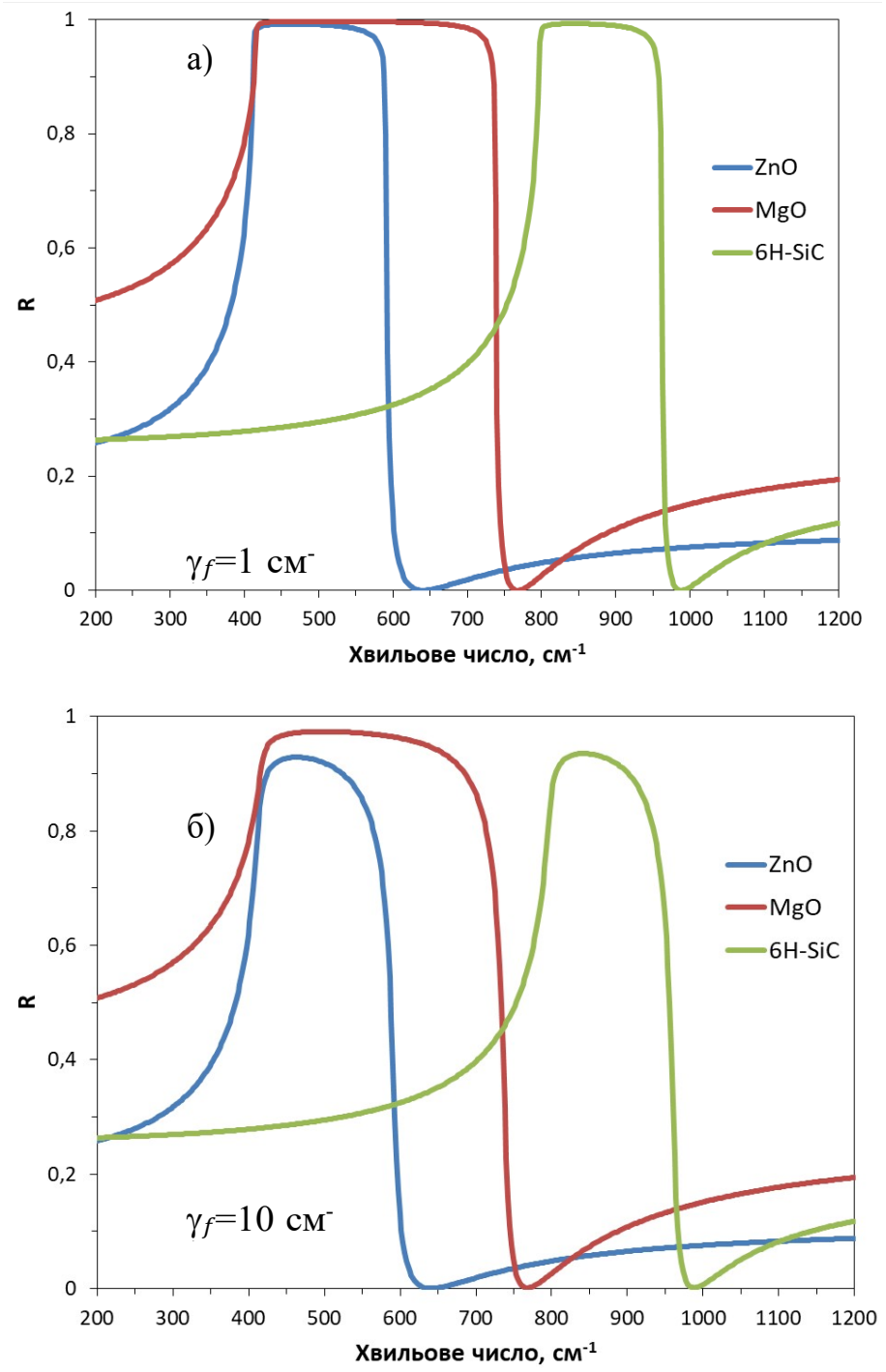



Рис.5.5. Спектри ІЧ-відбивання, розраховані для ZnO, MgO та 6H-SiC при орієнтації $E \perp c$, $\gamma_f$=1 (а) та 10 см$^{-1}$ (б).

## 4.4. Спектри ІЧ відбивання плівки $Mg_xZn_{1-x}O$: вплив товщини

На рис. 2 показано залежність $R(\nu)$ нелегованої структури $Mg_xZn_{1-x}O$/6H-SiC від товщини плівки $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$. Криві 1 – 5 відповідають зміні товщини плівки від 100 нм до 1000 нм. Розрахунок проведено за параметрів фононної підсистем плівки та підкладки, вказаних у табл.5.2. Для підкладки 6H-SiC було застосовано такі параметри: $\gamma_{f6H\text{-}SiC} = 3$ см$^{-1}$, $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp} = 1$ см$^{-1}$.

Таблиця 5.2

Параметри фононної підсистеми $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ та 6H-SiC

| Зразок | $\varepsilon_\infty$ | $\varepsilon_0$ | $\nu_{TO1}$ | $\Delta S_1$ | $\gamma_{f1}$ | $\nu_{TO2}$ | $\Delta S_2$ | $\gamma_{f2}$ | $\nu_{TO3}$ | $\Delta S_2$ | $\gamma_{f3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ | 3,51 | 8,0 | 414,1 | 0,69 | 13,8 | 551,8 | 1,8 | 17,7 | 605 | 2,0 | 70,7 |
| 6H-SiC | 6,52 | 9,66 | 797 | 3,14 | 3,0 | – | – | – | – | – | – |

Як видно з рис. 5.6, збільшення товщини плівки від 100 до 1000 нм призводить до значного зростання $R(\nu)$ в усій області «залишкових променів» плівки. При цьому значення $R(\nu)$ зменшується в області «залишкових променів» підкладки 6H-SiC.

Поблизу частоти поперечного оптичного фонона ZnO (412 см$^{-1}$) спостерігається максимум, що відповідає частоті 416 см$^{-1}$ (крива 1), який зсувається до 412 см$^{-1}$ (крива 5) при зростанні товщини плівки до 1 мкм.

Цікаво, що при 520 см$^{-1}$ зростає $R(\nu)$ від 0,44 для $d$ = 100 нм до 0,72 для $d$ = 1000 нм, для частоти 412 см$^{-1}$ має місце збільшення $R(\nu)$ від 0,34 для $d$ = 100 нм до 0,56 для $d$ = 1000 нм. Однак, при цьому в діапазоні 500 – 550 см$^{-1}$ відбувається зсув максимуму спектра у високочастотну область на 40 см$^{-1}$.

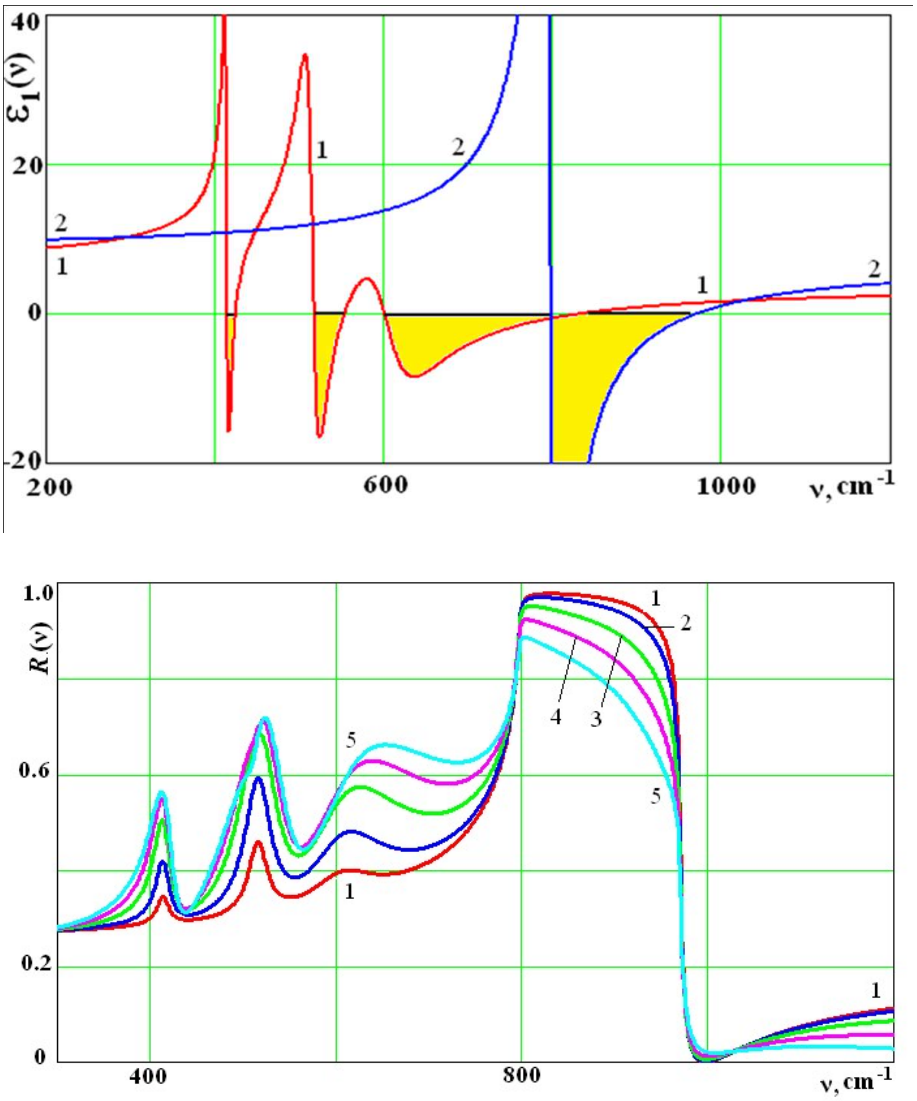



Рис. 5.6. Розрахована дійсно частина діелектричної проникності $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ та спектри ІЧ відбивання структури $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$/6H-SiC для товщини плівки $d_f$ = 100 (1); 250 (2), 500 (3), 750 (4) та 1000 нм (5).

Значні зміни також спостерігаються для проміжку від 600 до 720 см$^{-1}$, де також спостерігається зростання $R(\nu)$. В області «залишкових променів» підкладки 6H-SiC у разі збільшення товщини плівки до 1000 нм зареєстровано зменшення $R(\nu)$, що зумовлено впливом фононної підсистеми на спектр відбивання структури $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$/6H-SiC.

Максимальне збільшення коефіцієнта відбивання при збільшенні товщини плівки має місце у діапазоні від 400 до 600 см$^{-1}$ (рис.5.6).

## 4.5. Спектри ППВВ

Розрахунок спектрів ППВВ було проведено для конфігурації експерименту, показаного на рис. 5.7. При цьому було використано підхід, який раніше було використано для дослідження спектрів ППВВ у роботах [6,11,13] і доведено їх успішне застосування. Моделювання спектрів було виконано за допомогою вказаних вище редакторів.

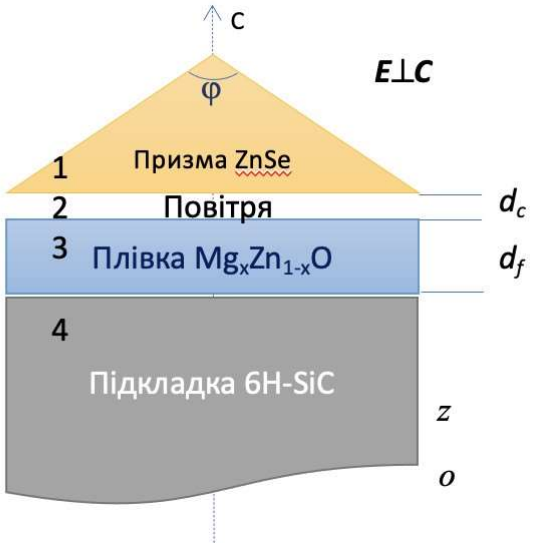



Рис. 5.7. Схема вимірювання спектру повного внутрішнього відбивання.

При розрахунках було враховано взаємодію ІЧ випромінювання з фононною та плазмонною підсистемами плівки і «напівнескінченної» напівпровідникової підкладки для випадку $E \perp c$. Основні формули цих розрахунків наведені нижче:

$$R(\nu,\phi) := \left| \frac{1 + i \times P(\nu,\phi)}{1 - i \times P(\nu,\phi)} \right|$$

$$R(\nu,\phi) := \frac{\beta 2(\nu,\phi)}{\beta 1(\nu,\phi)} \times \frac{\beta 3(\nu,\phi) \times A(\nu,\phi) + \beta 2(\nu,\phi) \times \tanh(k2(\nu,\phi) \times 2 \times \pi \times d)}{\beta 2(\nu,\phi) + \beta 3(\nu,\phi) \times A(\nu,\phi) \times \tanh(k2(\nu,\phi) \times 2 \times \pi \times d)}$$

$$A(\nu,\phi) := \frac{\beta 4(\nu,\phi) + \beta 3(\nu,\phi) \times \tanh(k3(\nu,\phi) \times 2 \times \pi \times \nu \times 1)}{\beta 3(\nu,\phi) + \beta 4(\nu,\phi) \times \tanh(k3(\nu,\phi) \times 2 \times \pi \times \nu \times 1)}$$

$$\beta 1(\nu,\phi) := \frac{\varepsilon 1}{k1(\nu,\phi)} \qquad \beta 2(\nu,\phi) := \frac{\varepsilon 2}{k2(\nu,\phi)} \qquad \beta 3(\nu,\phi) := \frac{\varepsilon 3}{k3(\nu,\phi)}$$

$$\beta 4(\nu,\phi) := \frac{\varepsilon 4}{k4(\nu,\phi)}$$

$$k1(\nu,\phi) := \sqrt{\varepsilon 1} \times \cos(\phi) \qquad k2(\nu,\phi) := \sqrt{(kx(\nu,\phi))^2}$$

$$k3(\nu,\phi) := \sqrt{(kx(\nu,\phi))^2 - \varepsilon 3(\nu,\phi)}$$

$$k4(\nu,\phi) := \sqrt{(kx(\nu,\phi))^2 - \varepsilon 4(\nu,\phi)} \qquad kx(\nu,\phi) := \sqrt{\varepsilon 1} \times \sin(\phi)$$

знаки 1 – 4 належать відповідно призмі ППВВ, вакуумному зазору товщиною $d_з$, напівпровідниковій (діелектричній) плівці товщиною $d_{пл}$ та «напівнескінченній» підкладці; $\varepsilon_3(\nu)$ – діелектрична проникність плівки, яка адитивно враховує вклад активних оптичних фононів $\nu_T$ і плазмонів $\nu_p$ у тонких сильно легованих плівках.

На рис. 5.8 представлено спектри ППВВ, розраховані для ZnO, MgO та 6H-SiC. При цьому враховано, що концентрація носіїв заряду у ZnO і 6H-SiC $n \approx 10^{16}$ см$^{-3}$. Розрахунок також зроблено для двох різних кутів призми - $\alpha = 35°$ (рис.5.8, криві 1, 3, 5) та $\alpha = 40°$ (криві 2, 4, 6). Варіація ширини зазору $d_з$ між призмою і досліджуваним зразком показало, що максимальне значення, за якого ще існує спектр ППВВ, для ZnO та MgO $d_з$ = 9,5 мкм (при $\alpha = 35°$) та 7,5 мкм (при $\alpha = 40°$). Для 6H-SiC ці значення були 5,8 і 4,8 мкм, відповідно.

Частоти мінімумів у спектрах ППВВ було визначено як 537 та 545 (ZnO) 621 та 637 (MgO) і 931 та 937 см$^{-1}$ (6H-SiC). Можна бачити, що жодне значення для різних матеріалів не перекривається, що дозволяє відслідковувати зміну спектрів ППВВ окремо для кожного з матеріалів, які складають досліджувану

структуру.

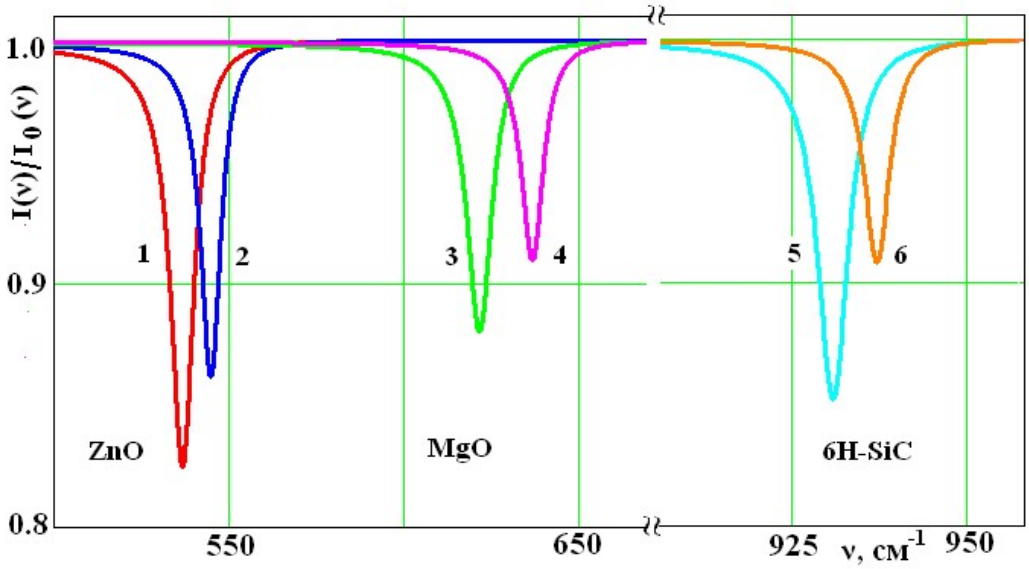



Рис.5.8. Спектри ППВВ ZnO (1,2), MgO (3,4) і 6H-SiC (5,6) для двох різних кутів призми (див. текст).

На основі отриманих даних було проведено розрахунки спектрів ППВВ для $E \perp c$ для структури $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$/6H-SiC (рис.5.9). Виявилося, що при куті падіння ІЧ-випромінювання 30° у разі збільшення концентрації вільних носіїв заряду (електронів) до $5*10^{18}$ см$^{-3}$ ($\gamma_{f\perp 2}$ = 20 см$^{-1}$, $\nu_{p\perp 2}$ = 550 см$^{-1}$, $\gamma_{p\perp 2}$ = 620 см$^{-1}$) призводить до відмінностей у спектрах ППВВ у діапазоні 700-1000 см$^{-1}$, тобто в області «залишкових променів» 6H-SiC. Якщо в плівці зростає концентрація носіїв ($\nu_{p\perp 1}$= 550 см$^{-1}$, $\gamma_{p\perp 1,2}$ = 620 см$^{-1}$) відбувається трансформація спектрів практично в усій області спектра, особливо це помітно на ділянках 380 – 600 та 800 – 1000 см$^{-1}$. Як видно з рисунків, на ділянках 400 –600 см$^{-1}$ та 700 – 1000 см$^{-1}$ у спектрах ППВВ має місце різка зміна інтенсивності коефіцієнта пропускання.

Отже, можна підсумувати, що у спектрах ППВВ відбувається зменшення інтенсивності смуги та значне розширення спектра ПП в області «залишкових променів» у разі збільшення кута падіння ІЧ-випромінювання в призмі ППВВ.

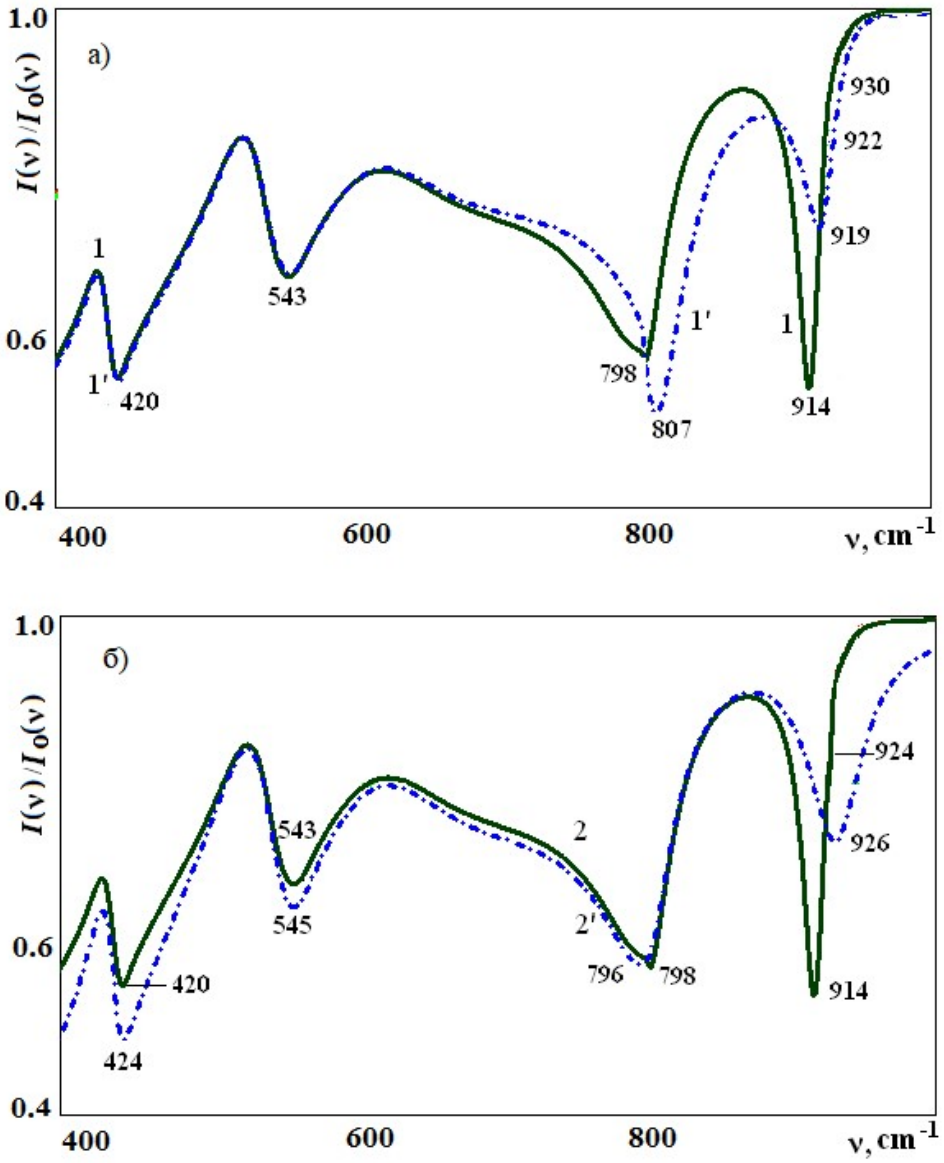



Рис. 5.9. Спектри ППВВ, розраховані для структури $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$/6H-SiC, кут $\varphi$ = 30∘; а) Вплив концентрації носіїв заряду у підкладці 6H-SiC. крива 1: нелегована плівка на нелегованій підкладці; крива 1’: нелегована плівка на легованій підкладці; б) Вплив концентрації вільних носіїв заряду у плівці $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$; крива 2: нелегована плівка на нелегованій підкладці; крива 2’: легована плівка на нелегованій підкладці.

Аналіз спектрів ППВВ вказує на існування поверхневих поляритонів нерадіаційного типу в системі «вакуум – плівка – підкладка», які розповсюджуються вздовж осі *x* і затухають у напрямку осі *z* по обидва боки

від межі поділу відповідно середовищ «вакуум–плівка» та «плівка–підкладка». Вказані електромагнітно-механічні коливання є поляризованими в площині $xz$. Саме прояв мінімумів у спектрах ППВВ лише в p-поляризованому випромінюванні та належність діелектричної проникності до діапазону від'ємних значень (рис.5.6) є ознакою наявності поляритонів.

# ВИСНОВКИ

В роботі визначено умови існування поверхневих поляритонів в напівпровідникових структурах $Mg_xZn_{1-x}O$/6H-SiC. Використано модель з додатковим внеском осцилятора та взаємоузгодженими параметрами, визначеними для монокристалів MgO, ZnO та 6H-SiC для орієнтації $E \perp c$.

Продемонстровано можливість збудження та поширення поверхневих поляритонів фононного та фонон-плазмонного типів.

Визначено на основі проведених розрахунків спектральні діапазони існування поверхневих поляритонів в спектрах ППВВ, зареєстрованих як функція кута падіння ІЧ-збудження при фіксованій частоті світла і навпаки.

# СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ


1. Coleman V. A. Basic properties and applications of ZnO / V. A. Coleman, C. Jagadish // Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures.- Elsevier, 2006. - pp. 1–20.
2. Bundesmann C., Schmidt-Grund R., Schubert M. Optical Properties of ZnO and Related Compounds. *In*: Ellmer K., Klein A., Rech B. (eds) Transparent Conductive Zinc Oxide. // Springer Series in Materials Science. - Springer, Berlin, Heidelberg, (2008). - vol 104.- pp. 75-119. https://doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7_3
3. Ashkenov N., Mbenkum B. N., Bundesmann C., Riede V., Lorenz M., Spemann D., Kaidashev E. M., Kasic A., Schubert M., Grundmann M., Wagner G., Neumann H., Darakchieva V., Arwin H., Monemar B., Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films // Journal of Applied Physics. – 2003. – vol.93. – P.126-133.
4. I. Takeuchi, W. Yang, K.-S. Chang, M. A. Aronova, T. Venkatesan, R. D. Vispute, and L. A. Bendersky. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in $Mg_xZn_{1-x}O$ composition spreads // Journal of Applied Physics. – 2003. – №11 – P.7339.
5. Melnichuk O. V. Phonon-Polariton Excitations in MgZnO/6H-SiC Structures / O. V. Melnichuk, L. Y. Melnichuk, N. O. Korsunska et al. // Ukrainian Journal of Physics. - 2020.- Vol. 65.- P. 162.
6. Melnichuk O. Surface polaritons in optically-anisotropic MgZnO/6H-SiC structures / O. Melnichuk, L. Melnichuk, N. Korsunska et al. // Functional Materials.- 2020.- Vol. 27.- p. 559–566.
7. Choyke W. Physical properties of SiC / W. Choyke, G. Pensl // MRS Bulletin.-1997.- Vol. 22.- p. 25–29.
8. Turner A. F., Chang L., Martin T. P., Enhanced Reflectance of Reststrahlen Reflection Filters //Applied optics. – 1965. - vol.4. – P. 927-933.

9. Grudinkin S.A., Golubev V.G., Osipov A.V., Feoktistov N.A., Kukushkin S.A., Infrared spectroscopy of silicon carbide layers synthesized by the substitution of atoms on the surface of single-crystal silicon // Phys. Solid State. – 2015. – vol. 57. – P. 2543–2549.
10. Litinskaya M. Polaritons / M. Litinskaya // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. - Elsevier, 2019. (https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128035818012340).
11. Венгер Є.Ф., Мельничук О.В., Пасічник Ю.А. Спектроскопія залишкових променів. – К.: Наук. думка, 2001.– 191 с.
12. Venger E.F., Melnichuk A.V., Melnichuk L.Ju., Pasechnik Ju.A. Anisotropy of the ZnO Single Crystal reflectivity in the Region of Residual Rays // Phys. Stat. Solidi (b). – 1995. – Vol. 188, N 2. – P. 823 – 831.
13. Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В., Пасічник Ю.А., Сухенко О.І. Поверхневі плазмон-фононні поляритони карбіду кремнію // Український фізичний журнал. — 1998. — Т. 43, № 5. — С. 598 — 603.