

09,03

Расчеты из первых принципов и экспериментальное исследование методом спектральной эллипсометрии электронных свойств монокристаллов CdGa_2S_4

© З.А. Джахангирли^{1,2}, И.А. Мамедова¹, Ш.Т. Гусейнова¹, Т.Г. Керимова¹, Р.Г. Сеидов¹,
Н.Т. Мамедов¹, Н.А. Абдуллаев^{1,2,¶}

¹ Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

² Бакинский государственный университет,
Баку, Азербайджан

¶ E-mail: abnadir@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2021 г.

Принята к публикации 6 ноября 2021 г.

Электронные свойства монокристаллов CdGa_2S_4 исследованы экспериментально с использованием спектральной эллипсометрии, а также теоретически из первых принципов с использованием теории функционала плотности (DFT). С помощью эллипсометрических исследований в интервале энергий 0.7–6.5 eV определены мнимые и действительные части диэлектрической функции вдоль и перпендикулярно оптической оси, дисперсия коэффициентов преломления, экстинкции и поглощения. Оценена ширина прямой запрещенной зоны. Зонная структура, происхождение энергетических состояний, оптические функции и проецированные на атомы парциальные плотности состояний (PDoS) определены расчетами из первых принципов. Теоретически рассчитанные результаты сравнены с экспериментальными данными настоящей работы, полученными методом спектральной эллипсометрии.

Ключевые слова: спектральная эллипсометрия, эллипсометрические углы, диэлектрическая функция, коэффициент преломления, коэффициент экстинкции, зона Бриллюэна, зонная структура.

DOI: 10.21883/FTT.2022.03.52096.211

1. Введение

Монокристаллы CdGa_2S_4 относятся к группе соединений $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ (A — Zn, Cd; B — In, Ga; C — S, Se, Te), привлекающих внимание исследователей в связи с возможностью их использования в полупроводниковом приборостроении [1]. Для этих соединений характерны двойное лучепреломление, значительные величины коэффициента нелинейной восприимчивости и яркая фотолюминесценция [2]. Благодаря большой ширине запрещенной зоны (2–4.0 eV) и высокой фоточувствительности, на их основе созданы детекторы ультрафиолетового излучения, используемые в медицине, биологии, космической физике и других областях. Кристаллы группы $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$, и CdGa_2S_4 в частности, являются перспективными материалами для создания перестраиваемых узкополосных светофильтров благодаря наличию т.н. „изотропной точки“, в которой пересекаются кривые дисперсии обыкновенного и необыкновенного показателей преломления [3]. В последнее время кристаллы CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4 позиционируются как материалы для солнечных батарей [4].

Ширина запрещенной зоны CdGa_2S_4 экспериментально изучена в работах [5–7]. В [5] ширина запрещенной зоны E_g монокристаллов CdGa_2S_4 , определенная из

исследований спектров поглощения, оказалась равной 3.5 eV при 300 K, а в [6,7] ширина запрещенной зоны CdGa_2S_4 , определенная также из исследований спектров поглощения при 300 K, определена как 3.43 и 3.15 eV соответственно.

Впервые ширина запрещенной зоны была теоретически рассчитана псевдопотенциальным методом [8], и для прямой запрещенной зоны было получено значение 3.43 eV. Дальнейшие теоретические расчеты электронной зонной структуры производились из первых принципов. В работе [9] приводятся данные вычислений в приближении локальной плотности (local-density approximation — LDA), и получено скорректированное значение ширины прямой запрещенной зоны в точке Γ — 3.3 eV. В работах [10,11] на основе расчетов *ab initio* электронных и оптических свойств CdGa_2S_4 методом DFT (Density Functional Theory) приводятся значения ширин прямой запрещенной зоны в точке Γ — 2.118 и 2.2 eV, соответственно. Рассчитанные действительные части статических диэлектрических постоянных в работе [10] $\epsilon_1(0)_\perp = 4.292$, $\epsilon_1(0)_\parallel = 4.229$, а коэффициентов преломления $n(0)_\perp = 2.072$ и $n(0)_\parallel = 2.056$. В [11] представлены несколько отличные величины рассчитанных действительных частей статических диэлектрических постоянных: $\epsilon_1(0)_\perp = 7.32$, $\epsilon_1(0)_\parallel = 5.35$, а коэффициентов преломления $n(0)_\perp = 2.70$ и $n(0)_\parallel = 2.31$.

Таким образом, несмотря на большой объем экспериментальных данных по кристаллам CdGa₂S₄, в литературе имеется разброс в значениях основных оптических параметров (ширины запрещенной зоны, диэлектрических постоянных, коэффициентов преломления и т.д.), что требует дополнительных исследований. В данной статье представлены результаты экспериментального и теоретического исследования электронной зонной структуры и оптических свойств монокристаллов CdGa₂S₄. Для экспериментальных исследований был использован метод спектральной эллисометрии, являющийся одним из точных методов определения оптических характеристик кристаллов.

2. Эксперимент

Образцы для измерений были синтезированы из исходных компонентов Cd, Ga и S, взятых в стехиометрическом соотношении в графитизированных кварцевых ампулах. Выращивание монокристаллов производилось методом газотранспортных реакций, в качестве транспортера использовался кристаллический йод.

Рентгендифрактометрические исследования проводились на приборе Bruker D8 Advance. CdGa₂S₄ кристаллизуется в тетрагональной структуре с пространственной группой симметрии $\overline{4}$. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами примерно 8 × 3 × 3 mm. Тетрагональная ось была направлена вдоль наибольшего размера. Параметры элементарной ячейки, определенные из данных рентгеновской дифракции [12], и оптимизированные равновесные значения этих параметров из теоретических расчетов приведены в табл. 1.

Измерения спектров комбинационного рассеяния в CdGa₂S₄ были проведены на конфокальном рамановском микроспектрометре Nanofinder 30 (Токуо Instr., Japan). В качестве источника возбуждения использовался лазер Nd:YAG с выходной длиной волны излучения на второй гармонике $\lambda = 532$ nm и максимальной мощностью 10 mW. Спектральное разрешение при использовании дифракционной решетки 1800 lines/mm было не хуже 0.5 cm⁻¹. Детектором рассеянного излучения являлась охлаждаемая (термоэлектрическим способом до -100°C) CCD-камера (1024 × 128 pixels), работающая в режиме счета фотонов. Измерения спектров комбинационного

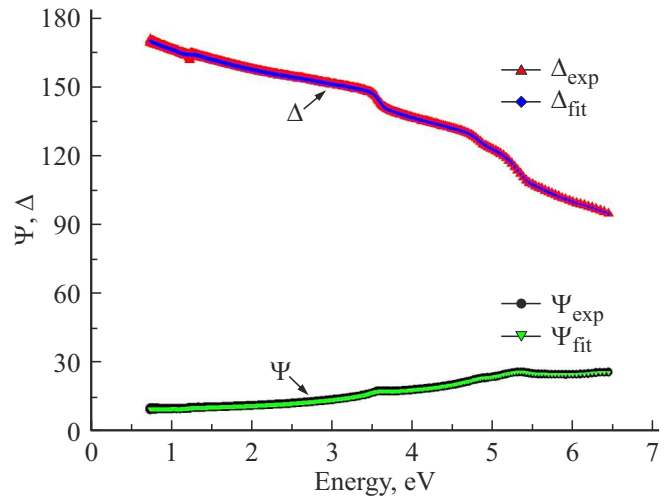


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные данные эллисометрических параметров Ψ и Δ для CdGa₂S₄ в интервале энергий 0.7–6.5 eV.

ционного рассеяния света производились в геометрии обратного рассеяния.

Характеризация образцов CdGa₂S₄ методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света свидетельствует о высоком качестве образцов и подробно описана в предыдущей работе [15].

Для исследования оптических характеристик кристаллов CdGa₂S₄ нами были проведены спектральные эллисометрические исследования, основанные на определении изменения состояния поляризации света в результате взаимодействия его с поверхностью кристаллов при отражении. Измерения проводились на эллисометре оптического диапазона M-2000 DI (J.A. Woollam Co, Inc.). Спектральная зависимость эллисометрических параметров Δ и Ψ снималась в диапазоне энергий фотонов 0.7–6.5 eV с шагом 50 meV при углах падения излучения в диапазоне 60°–75° с шагом 5°.

Основное уравнение эллисометрии, связывающее между собой эллисометрические параметры Δ , Ψ и комплексные значения коэффициентов отражения Френеля r_p и r_s , для p - и s -компонентов эллиптически поляризованного света, записывается в виде [16,17]:

$$\text{tg}(\Psi) \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s}. \tag{1}$$

Экспериментальные и расчетные данные эллисометрических параметров Ψ и Δ для CdGa₂S₄ в интервале энергий 0.7–6.5 eV показаны на рис. 1.

Рассчитанные из эллисометрических измерений величины оптических характеристик (действительная и мнимая части диэлектрической функции, коэффициенты экстинкции и поглощения и показатель преломления) будут даны ниже совместно с данными теоретических расчетов из первых принципов.

Таблица 1. Структурные параметры CdGa₂S₄

a , Å	c , Å	c/a	Лит.
5.56	10.00	1.799	[13]
5.536	10.16	1.835	[14]
5.644	10.347	1.833	[10]
5.55	10.19	1.834	дан. раб. (эксп.)
5.4272	9.9297	1.8296	дан. раб. (теория)

3. Метод расчета

Расчеты *ab initio* электронных и оптических свойств проводились на основе DFT [18] с использованием метода полнопотенциальных линейризованных дополненных плоских волн (FP-LAPW) [19], реализованного в программном коде Wien2k [20]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в обобщенном градиентном приближении (GGA) [21]. Радиусы маффин-тин (MT) сфер были выбраны равными 2.5 а.е. для Cd, 2 а.е. для Ga и S. Разложения потенциала и плотности заряда внутри MT-сфер производились с $l_{\max} = 10$. В разложении базисных функций были использованы $R_{\text{MT}}K_{\max} = 7$, который определяет число базисных функций, где R_{MT} — наименьший из всех радиусов атомной сферы, а K_{\max} — максимальный волновой вектор плоской волны. Для самосогласованных расчетов были использованы 186 k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна (BZ), что соответствует 1500 k -точкам в BZ. Самосогласованные расчеты продолжались до тех пор, пока сходимость полной энергии достигалась 10^{-4} Ry.

4. Электронная структура и оптические функции

Зонная структура и проектированные на атомы парциальные плотности состояний (PDoS) показаны на рис. 2 и 3 соответственно. Зонная структура CdGa_2S_4 (рис. 2) обладает рядом характерных особенностей: валентная зона состоит условно из пяти подзон. Самая нижняя подзона, практически это бездисперсионные состояния около -14 eV, обязанные своим происхождением в основном d -состояниям атомов Ga1 и Ga2, вклад которых не вполне равноценен — вклад d -состояний атомов Ga1 более чем в 3 раза больше, с некоторой долей вклада s -состояний атомов халькогена S. Вторая подзона — это группа валентных зон между энергиями -13 и -11 eV, которые происходят из s -состояний атомов халькогена S и d -состояний атомов Ga1 и Ga2 (рис. 3). Как следует из PDoS (рис. 3), почти бездисперсионные состояния около -7 eV обязаны своим происхождением d -состояниям атомов Cd. Анализ парциальной плотности состояний показывает, что группа валентных зон в диапазоне энергий примерно от -6.5 до -4.5 eV происходит из s -состояний Ga1 и Ga2, а также p -состояний атомов халькогена S.

И наконец, самую верхнюю группу валентных зон можно приписать p -состояниям атомов халькогена S с малым вкладом p - и d -состояний Cd и p -состояний Ga1 и Ga2.

Потолок валентной зоны и абсолютный минимум зоны проводимости находится в точке Г и, соответственно, согласно расчетам CdGa_2S_4 является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны ~ 2.2 eV. Это значение близко к рассчитанным ранее из

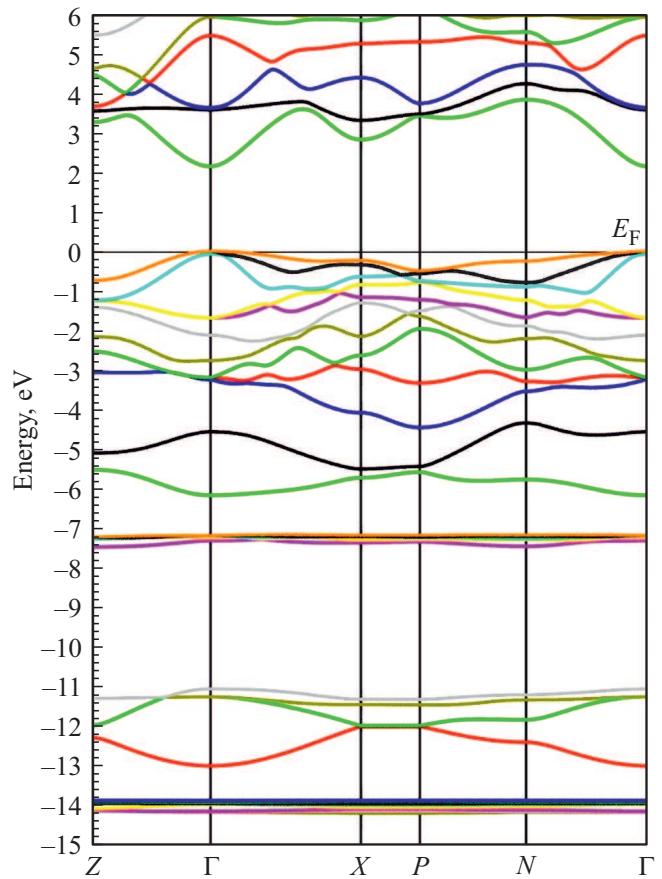


Рис. 2. Зонная структура CdGa_2S_4 .

первых принципов значениям 2.118 eV [10] и 2.2 eV [11], но существенно ниже экспериментально определенных 3.3–3.5 eV. Общеизвестно, что DFT недооценивает величины ширин запрещенной зоны, в том числе и в этих кристаллах. В работе [9] проводится обзор данных по ширинам запрещенных зон в соединениях дефектных халькопиритов группы $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (A — Zn, Cd, Hg; B — Al, In, Ga; C — S, Se, Te) и отмечается существенное несоответствие величин, теоретически вычисленных из первых принципов методом LDA и экспериментально определенных. Отмечается, что причиной является то, что локальный обменно-корреляционный потенциал ν_{xc} заменяется нелокальным оператором собственной энергии Σ_{xc} , и эмпирическая поправка на запрещенные зоны вне приближения локальной плотности дает хорошее согласие теоретически вычисленных и экспериментально определенных данных.

Из парциальной плотности состояний также видно, что дно зоны проводимости состоит в основном из s -состояний атомов Ga1 и Ga2 с некоторой добавкой p -состояний атома S.

Сравнение рассчитанной зонной структуры с экспериментальными исследованиями оптических свойств позволяет нам проверить правильность нашей зонной структуры. Собственные значения и собственные век-

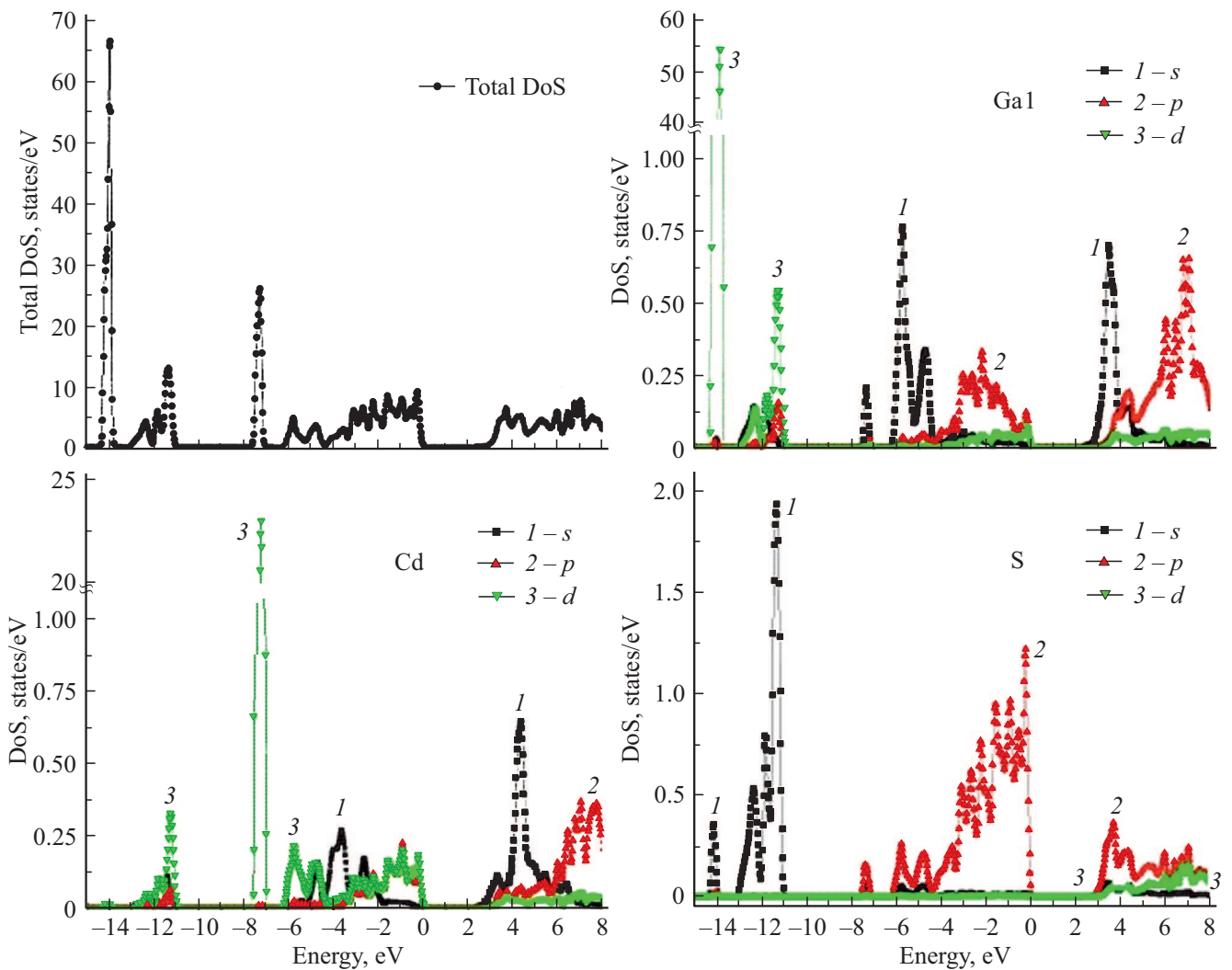


Рис. 3. Полная (DoS) и парциальные плотности состояний (PDoS) атомов Cd, Ga и S. Уровень Ферми соответствует нулевой энергии.

торы, полученные из расчетов зонной структуры, использовались для определения действительной и мнимой частей диэлектрической функции, коэффициентов экстинкции и поглощения и показателя преломления. Рассчитанные из первых принципов и измеренные экспериментально методом спектральной эллипсометрии оптические функции CdGa_2S_4 показаны на рис. 4, 5 и 6. Отметим, что только прямые переходы, которые сохраняют импульс, включены в наши расчеты для оптических свойств. Непрямые переходы с участием фононов оказывают очень слабое влияние на край поглощения, так как CdGa_2S_4 является прямозонным полупроводником.

Рассчитанные из первопринципов в спектральной области $0-15\text{ eV}$ и измеренные экспериментально в области энергий фотонов $0.7-6.5\text{ eV}$ действительные и мнимые части диэлектрической функции CdGa_2S_4 для различных поляризаций падающего света (вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси c) показаны на рис. 4.

Основные пики рассчитанной действительной и мнимой части расположены около 3.4 и 5.5 eV соответственно. Используя известные значения действительной $\text{Re}\epsilon(\epsilon_r)$ и мнимой $\text{Im}\epsilon(\epsilon_i)$ частей диэлектрической функции ϵ для кристаллов CdGa_2S_4 , нами были рассчитаны показатели преломления n и экстинкции k , соответственно, с помощью формул (2) и (3):

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2}}{2}}, \quad (2)$$

$$k = \frac{\epsilon_i}{\sqrt{2(\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2})}}, \quad (3)$$

На рис. 5 приведены данные полученных экспериментально (кривые 1) и рассчитанных из первопринципов (кривые 2) величин показателей преломления n (рис. 5, а и б) и коэффициентов экстинкции k (рис. 5, с и д)

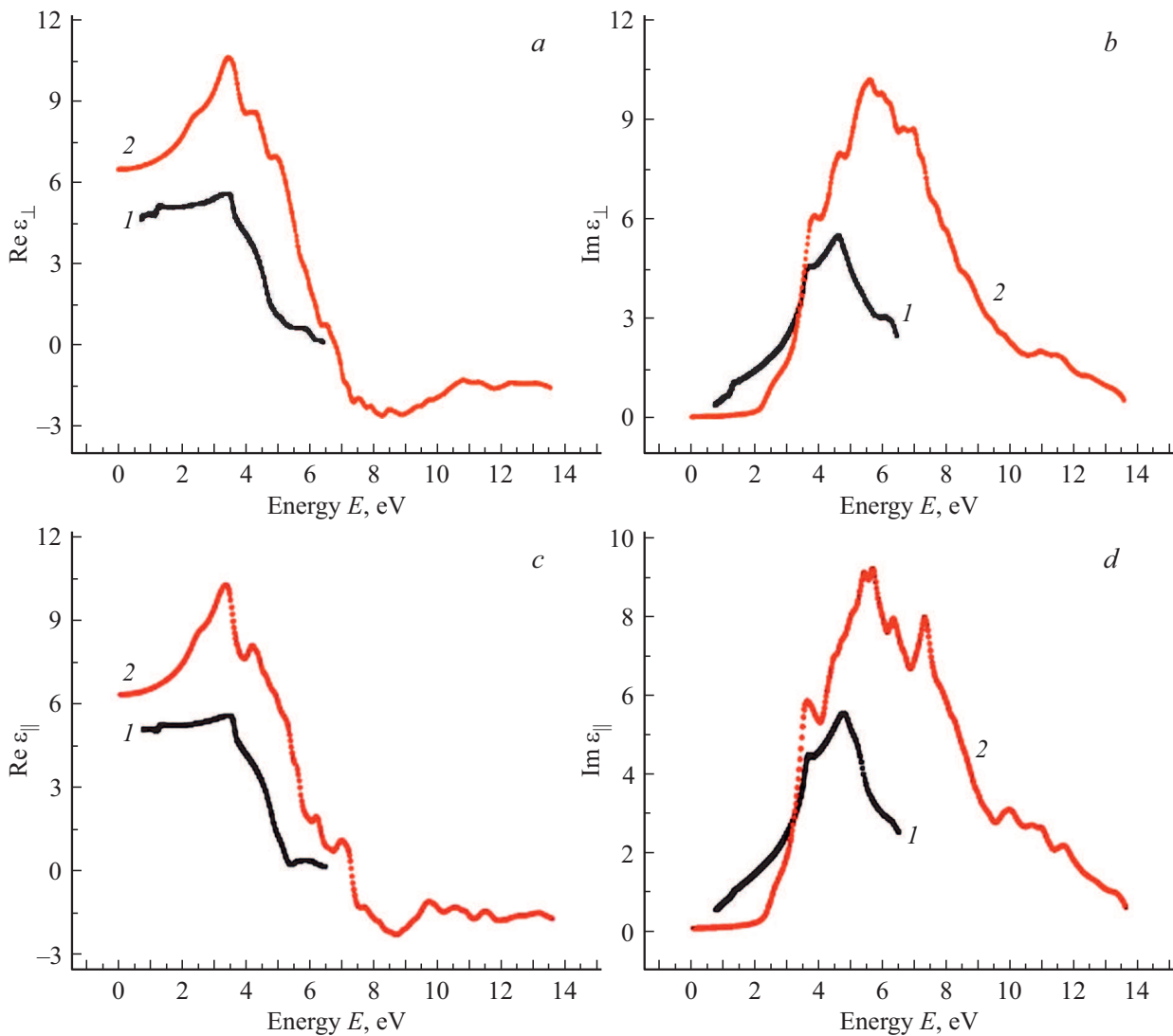


Рис. 4. Реальные и мнимые части диэлектрической функции CdGa_2S_4 (1 — эксперимент, 2 — теория; \parallel — вдоль тетрагональной оси c , \perp — перпендикулярно тетрагональной оси c).

вдоль (\parallel) и перпендикулярно (\perp) тетрагональной оси c в широкой области энергий.

Отметим, что измеренные показатели преломления в случае $E \perp c$ и $E \parallel c$ n_{\perp} и n_{\parallel} (кривые 1, рис. 5, a и b), также как и теоретически вычисленные (кривые 2, рис. 5, a и b), показывают одинаковые зависимости $n_{\perp}(E)$ и $n_{\parallel}(E)$, существенной анизотропии не обнаруживают и достигают максимума около 3.5 eV. Теоретические значения статических показателей преломления $n_{\perp}(0)$ и $n_{\parallel}(0)$ (значение показателя преломления при нулевой энергии) составляют ~ 2.5 . Измеренные коэффициенты экстинкции в случае $E \perp c$ и $E \parallel c$ — k_{\perp} и k_{\parallel} (кривые 1, рис. 5, c и d), так же как и теоретически вычисленные (кривые 2, рис. 5, c и d), показывают одинаковые зависимости $k_{\perp}(E)$ и $k_{\parallel}(E)$ численное совпадение вплоть до энергии 5 eV, при этом совпадают положения особенностей на зависимостях $k(E)$ при энергиях 3.6 и 4.8 eV. Отметим также, что существенной анизотропии

Таблица 2. Некоторые оптические параметры CdGa_2S_4

$\epsilon_1(0)_{\perp}$	$\epsilon_1(0)_{\parallel}$	$n(0)_{\perp}$	$n(0)_{\parallel}$	Лит.
4.292	4.229	2.072	2.056	[10]
7.32	5.35	2.70	2.31	[11]
6.473	6.307	2.544	2.511	дан. раб. (теория)

коэффициентов экстинкции $k_{\perp}(E)$ и $k_{\parallel}(E)$ также не наблюдается. В табл. 2 приведены некоторые оптические параметры CdGa_2S_4 .

Для расчета коэффициента поглощения α мы воспользовались соотношением:

$$\alpha = 4\pi k/\lambda. \quad (4)$$

Здесь k — коэффициент экстинкции, а λ — длина волны.

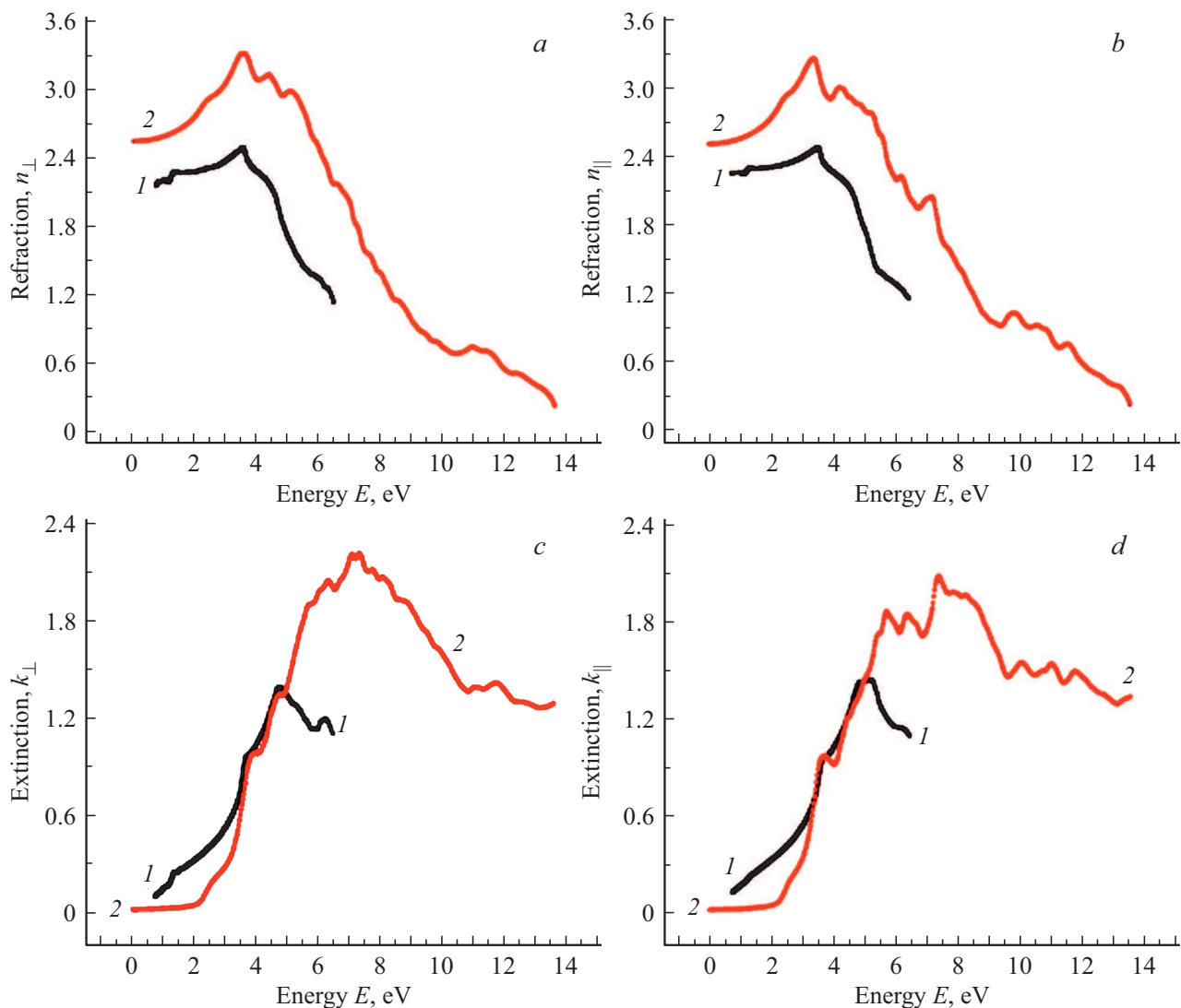


Рис. 5. Показатель преломления n и коэффициент экстинкции k для CdGa_2S_4 .

На рис. 6 приведены данные измеренных экспериментально (кривые 1) и рассчитанных из первых принципов (кривые 2) величин коэффициента поглощения α (рис. 6, *a* и *b*), вычисленных по (4).

Высокое значение коэффициента поглощения α (10^4 – 10^5 cm^{-1}), его резкое увеличение в области энергий 1.5–4 eV свидетельствуют о прямом разрешенном характере запрещенной зоны. Для прямозонного перехода зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона выглядит следующим образом:

$$a\hbar\nu \sim (E_g - \hbar\nu)^{1/2}. \quad (5)$$

Экстраполяция из соотношения (5) позволила нам оценить ширины прямой запрещенной зоны монокристаллов CdGa_2S_4 вдоль ($E \parallel c$) и перпендикулярно ($E \perp c$) тетрагональной оси (рис. 6, *c* и *d*). Она оказалась равной соответственно 3.27 eV (для $E \parallel c$) и 3.31 eV (для $E \perp c$), что согласуется с экспериментальными данными из измерений спектров поглощения [5–7].

5. Заключение

Нами были проведены экспериментальные исследования оптических свойств монокристаллов CdGa_2S_4 вдоль (\parallel) и перпендикулярно (\perp) тетрагональной оси c в широкой области энергий 0.7–6.5 eV методом спектральной эллипсометрии, результаты которых были сравнены с расчетами *ab initio* электронной структуры и оптических функций. По данным эллипсометрических измерений были определены реальная и мнимая части диэлектрической функции, показатель преломления, коэффициенты экстинкции и поглощения. Результаты эксперимента показывают, что CdGa_2S_4 является разрешенным прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны ~ 3.3 – 3.4 eV.

Использованием DFT определены электронная зонная структура кристаллов CdGa_2S_4 и проецированные на атомы кадмия, галлия и серы парциальные плотности состояний (PDoS). Показано, что теоретически полу-

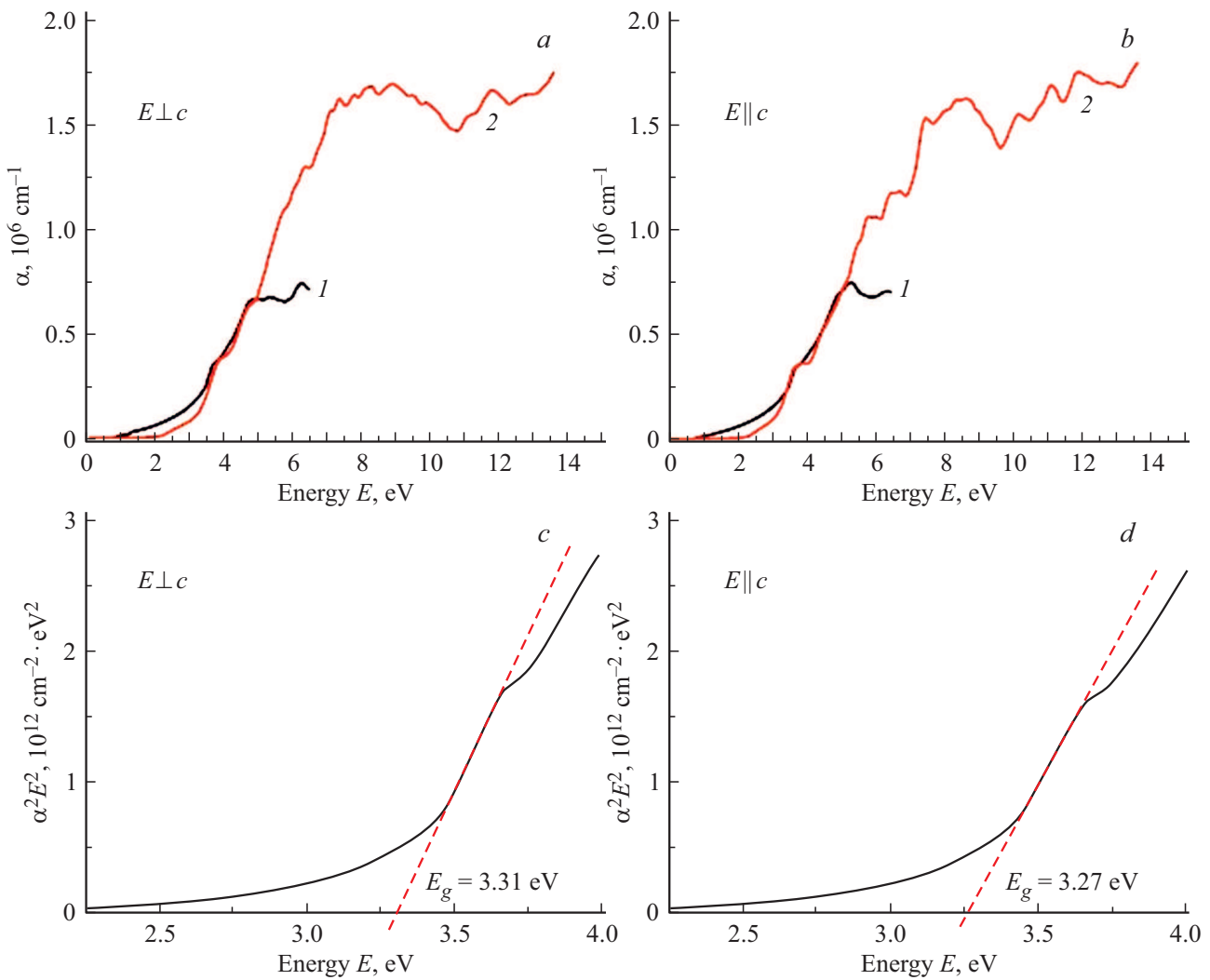


Рис. 6. Коэффициент поглощения α (a и b) и зависимости $\alpha^2 E^2(E)$ (c и d) для CdGa_2S_4 .

ченные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментально определенными величинами.

Благодарности

Авторы считают своим долгом выразить благодарность А.С. Бондякову (ОИЯИ, Россия) и Д.А. Кулиеву (Институт физики НАН Азербайджана), а также всему коллективу Дата-центра Института физики НАН Азербайджана, за предоставленные ресурсы и техническую поддержку теоретических расчетов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской республики (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/02/1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. ФТП **19**, 2, 193 (1985).
- [2] H. Park, Y.-S. Kim, S.-C. Hyun, C.-D. Kim, M.-S. Jin, D.-T. Kim, K. Jang, H.-G. Kim, W.-T. Kim. Phys. Status Solid C **3**, 8, 2915 (2006).
- [3] В.В. Бадиков, И.Н. Матвеев, С.М. Пшеничников, О.В. Рычик, Н.К. Троценко, Н.Д. Устинов. Квантовая электрон. **8**, 4, 910 (1981). [Sov. J. Quantum Electronics **11**, 4, 548 (1981)].
- [4] P. Kumar, J. Sahariya, A. Soni, K.C. Bhamu. Mater. Sci. Forum **900**, 69 (2017).
- [5] Т.Г. Керимова, Ш.С. Мамедов, И.А. Мамедова. Неорган. материалы **29**, 7, 902 (1993).
- [6] H. Park, C.-D. Kim. J. Korean Phys. Soc. **45**, 2, 427 (2004).
- [7] Y.-S. Kim, H. Park, C.-D. Kim. J. Korean Phys. Soc. **41**, 3, 349 (2002).
- [8] V.L. Panyutin, B.E. Ponedelnikov, A.E. Rozenson, V.I. Chizhikov. Sov. Phys. J. **22**, 8, 857 (1979).
- [9] X. Jiang, W.R.L. Lambrecht. Phys. Rev. B **69**, 3, 035201 (2004).

- [10] S.H. Ma, Z.Y. Jiao, X.Z. Zhang. *J. Mater. Sci.* **47**, 8, 3849 (2012).
- [11] S. Mishraa, B. Ganguli. arXiv:1508.00407v1[cond-mat.mtrl-sci], 32 с. (2015).
- [12] Г.Г. Гусейнов, Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани. *Изв. АН Аз. ССР* **4**, 59 (1980).
- [13] H. Hahn, G. Frank, W. Kligler, A.D. Storger. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279**, 241 (1955).
- [14] D. Errandonea, R.S. Kumar, F.J. Manjon, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu. *J. Appl. Phys.* **104**, 6, 063524 (2008).
- [15] З.А. Джахангирли, Т.Г. Керимова, И.А. Мамедова, Н.А. Абдуллаев, Н.Т. Мамедов. *ФТТ* **60**, 11, 2265 (2018).
- [16] H. Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley and Sons, NJ, USA (2007). Ch. 1.3, p. 5.
- [17] А.В. Ржанов, К.К. Свиташев, А.И. Семенов, Л.В. Семенов, В.К. Соколов. *Основы эллипсометрии*. Наука, Новосибирск (1979). Гл. 1.4. С. 46.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev. B* **136**, 3B, 864 (1964).
- [19] O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **12**, 8, 3060 (1975).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Waves + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, rev. ed. Vienna University of Technology, Vienna (2008).
- [21] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 10, 5048 (1981).

Редактор Е.В. Толстякова