

## ИНФРАКРАСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ И ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ $ZnP_2$ и $CdP_2$

Сырбу Н. Н., Львин В. Э.

Исследованы однофононные колебательные спектры отражения в области  $5000-50\text{ см}^{-1}$  кристаллов  $ZnP_2-D_4^8$ ,  $ZnP_2-C_{2h}^5$ ,  $CdP_2$ . Проведены расчеты контуров отражения с помощью дисперсионных соотношений и определены основные параметры фононов. Рассчитаны спектральные зависимости  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  комплексной диэлектрической постоянной.

Идентифицированы некоторые колебательные моды, обусловленные колебаниями молекул  $P-P$ ,  $Zn(Cd)-P$ . Показано, что в этих кристаллах химическая связь между молекулами  $P-P$  и  $Zn(Cd)-P$  различается степенью ионности.

В последние годы в соединениях  $ZnP_2$  и  $CdP_2$  обнаружен целый ряд необычных физических свойств — обратная водородоподобная серия [1-3], последовательность фазовых переходов, инвариант эффект, образование несоизмеримых фаз и др. [4, 5]. Эти особенности тесно связаны с динамикой кристаллической решетки и характером химической связи. Спектры комбинационного рассеяния в  $ZnP_2$  и  $CdP_2$  исследованы в [6-10], ИК отражения — в [11-14].

В данной работе более подробно проведены исследования колебательных спектров отражения в области  $5000-50\text{ см}^{-1}$  в поляризованном свете ( $E \parallel c$ ,  $E \perp c$ ,  $c$  — ось симметрии) кристаллов  $ZnP_2-D_4^8$ ,  $ZnP_2-C_{2h}^5$  и  $CdP_2-D_4^8$ . Рассчитаны оптические спектры отражения и определены основные параметры фононов, которые обсуждены на основе химических связей в этих кристаллах. Сопоставление спектров позволило определить сходства и различия, обусловленные различиями в фрагментах химических структур этих соединений.

Спектры ИК отражения измерены на спектрометре Specord-M80 и вакуумном спектрометре КСДИ-82 ( $250-50\text{ см}^{-1}$ ). Вакуумный спектрометр управляется процессором. При этом процессор проводит математическую обработку сигналов  $J_0$  и  $J_R$  дискретно для каждой длины волны и осуществляет последующую обработку по заданной программе. Сканирование осуществляется шаговым двигателем. Спектральная ширина щели не превышала  $0.1\text{ см}^{-1}$ . Для измерения использованы образцы площадью  $1 \times 2\text{ см}$ , содержащие ось  $c$ .

Для определения оптических постоянных в области однофононного резонанса использовались многоосцилляторная модель и дисперсионные соотношения. На основании экспериментальных данных вычислены спектральные зависимости действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей диэлектрической постоянной, а также  $\epsilon_r$  и  $\epsilon_\infty$ .

В спектрах  $ZnP_2-D_4^8$  (рис. 1, А) в поляризации  $E \parallel c$  обнаружены полосы  $e_1-e_3$ , а в поляризации  $E \perp c$  —  $a_1-a_{16}$ . Наиболее интенсивными полосами в поляризации  $E \parallel c$  являются полосы  $e_2$  и  $e_3$ ; в поляризации  $E \perp c \sim a_4, a_6, a_8$ . Спектры отражения кристаллов  $CdP_2$  в этом же интервале длин волн и поляризаций представлены на рис. 1, Б. Спектры обоих кристаллов похожи, их можно сравнивать, и достаточно легко, учитывая форму линий, можно сопоставить колебательные моды соответствующих симметрий обоих кристаллов.

Известно, что тетрагональная модификация  $ZnP_2$  и  $CdP_2$  кристаллизуется в решетке с пространственной группой  $D_4^8$  ( $D_4^4$ ) с восемью молекулами в элементарной ячейке. Число фононных ветвей равно 72. В центре зоны Бриллюэна

колебания решетчатой структуры описываются неприводимыми представлениями —  $9A_1 + 9B_1 + 9A_2 + 9B_2 + 18E$ . Акустические фононы —  $A_2$  и  $E$ . В ИК спектрах отражения (поглощения) активны 17 фононов симметрии  $E$  и 8 фононов симметрии  $A_2$  в поляризациях  $E \perp c$  и  $E \parallel c$  соответственно. Фононы  $A_1, B_1, B_2$  и  $E$  ак-

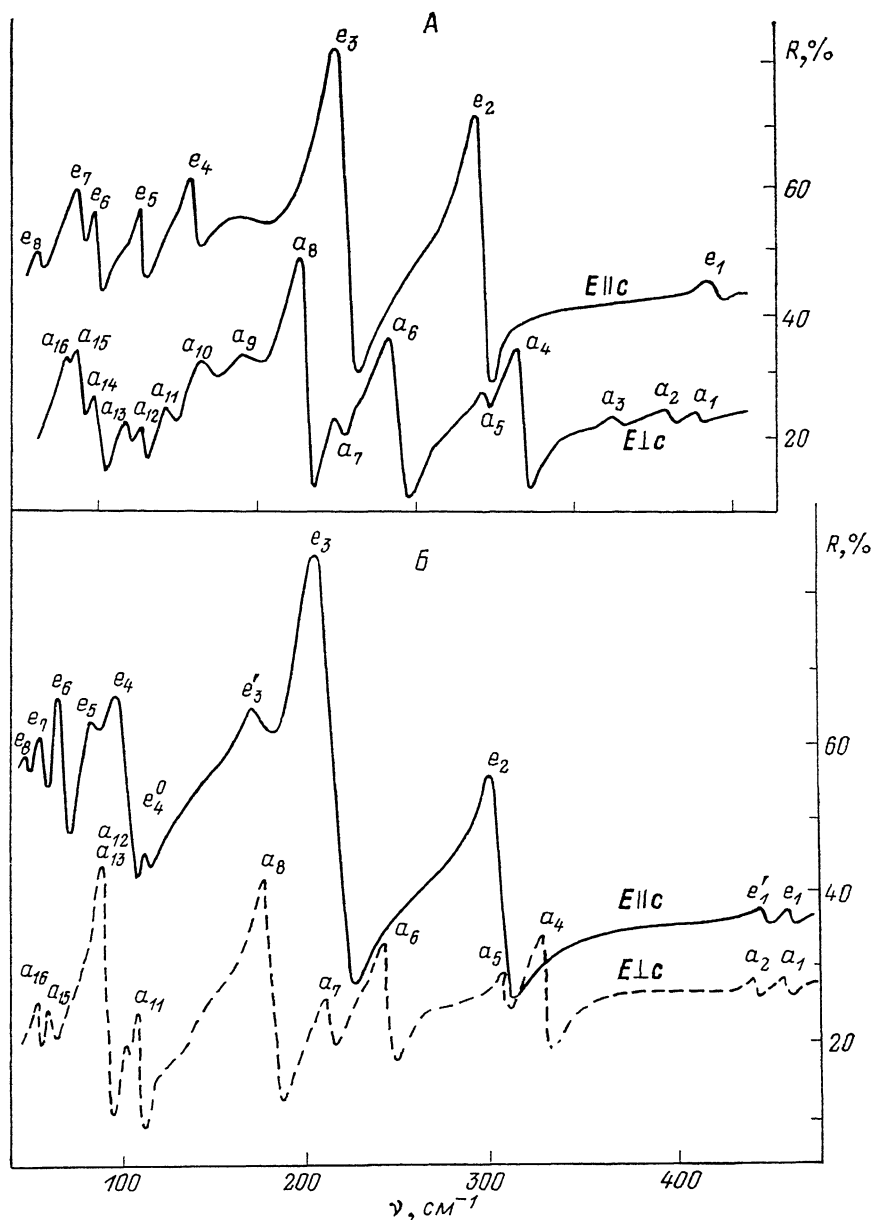


Рис. 1. Спектры отражения монокристаллов  $ZnP_2 - D_4^s$  (А) и  $CdP_2 - D_4^s$  (Б).

Кривые для поляризации  $E \parallel c$  смещены по вертикали вверх для  $ZnP_2$  на 20 %, для  $CdP_2$  — на 10 %.

тивны в Рамановском рассеянии. Следовательно, в спектрах (рис. 1) кристаллов  $ZnP_2$  и  $CdP_2$  [12, 13] полосы  $e_1 - e_8$  обусловлены фононами симметрии  $A_2$ , а полосы  $a_1 - a_{16}$  — фононами симметрии  $E$ .

ИК активные фононы могут быть двукратно вырождены ( $LO = TO$ ), при этом они в спектрах отражения не проявляются. Эти фононы могут быть выделены из спектров поглощения. Можно отметить, что в кристаллах  $ZnP_2$  и  $CdP_2$  большая часть фононов расщеплена вследствие дальнедействующих кулоновских сил на поперечные  $TO$ - и продольные  $LO$ -фононы. В спектрах  $E \parallel c$  обнаружены

8 колебательных полос, т. е. ровно столько, сколько разрешено правилами отбора. В поляризации  $E \perp c$  обнаружены 10 полос в  $CdP_2$  и 16 полос в  $ZnP_2$  (правилами отбора разрешено 17 колебаний). Однако следует отметить, что

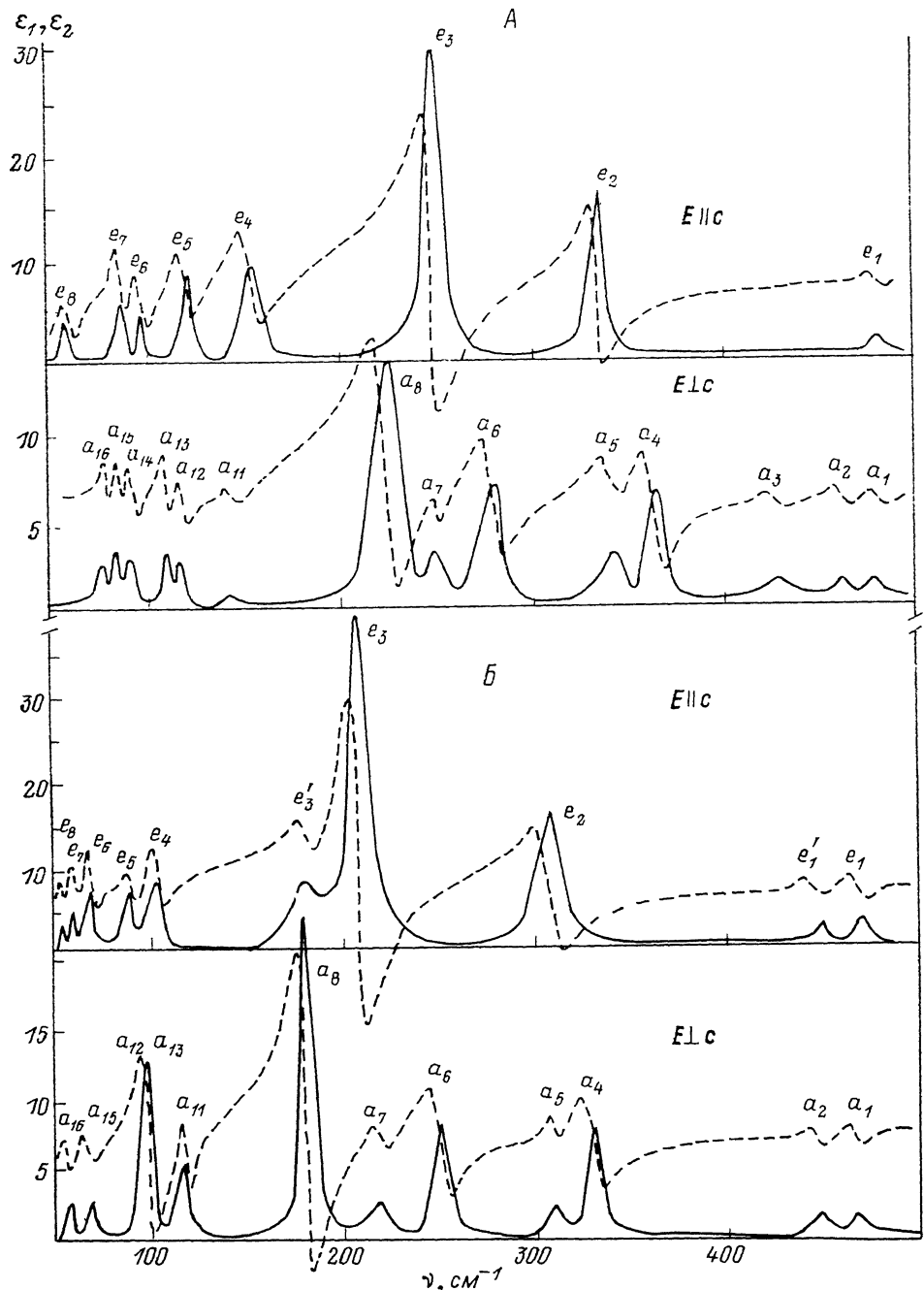


Рис. 2. Действительная  $\epsilon_1$  и мнимая  $\epsilon_2$  части комплексной диэлектрической постоянной  $ZnP_2-D_4^8$  (A) и  $CdP_2-D_2^8$  (B).

при расшифровке спектров возникают определенные трудности следующего плана: полоса  $a_7$  является собственным колебанием симметрии  $E$  или оно появляется как запрещенная полоса симметрии  $A_2$  в поляризации  $E \perp c$ . Аналогичная неопределенность возникает относительно полос  $a_5$ ,  $e'_3$ ,  $e'_2$ ,  $a_{10}$ . Однозначное определение симметрии этих полос затруднительно не только неточной ориентацией поляризации излучения и оси кристалла, не 100%-й поляризацией из-

лучения, но и существованием полициплических изменений в этих кристаллах [4, 5] что может нарушать симметрию колебательных мод.

Полосы отражения в  $ZnP_2$  и  $CdP_2$  обозначены одинаковыми индексами в соответствующих поляризациях. Параметры фононов приведены в табл. 1, а спектральные зависимости  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — на рис. 2. Из анализа характера химической связи и кристаллической структуры определено, что в обоих кристаллах имеются связи  $Zn-P$  (или  $Cd-P$ ) и  $P-P$ . Каждый атом  $Zn$  ( $Cd$ ) окружен четырьмя атомами  $P$ , каждый атом  $P$  окружен двумя атомами  $Zn$  ( $Cd$ ) и двумя атомами  $P$ . На рис. 3, А показаны фрагменты расположения атомов  $Zn$  ( $Cd$ ) и  $P$  в элементарной ячейке. Атомы фосфора плотно упакованы, что обуславливает сильную химическую связь. Атомный радиус фосфора равен  $1.00 \text{ \AA}$ . Межатомные расстояния  $P-P$  в  $ZnP_2$  равны  $2.164$  и  $2.218 \text{ \AA}$  (табл. 2). Молекулы  $P-P$  образуют в обоих соединениях зигзагообразные цепи (рис. 3, А). Таким образом, при

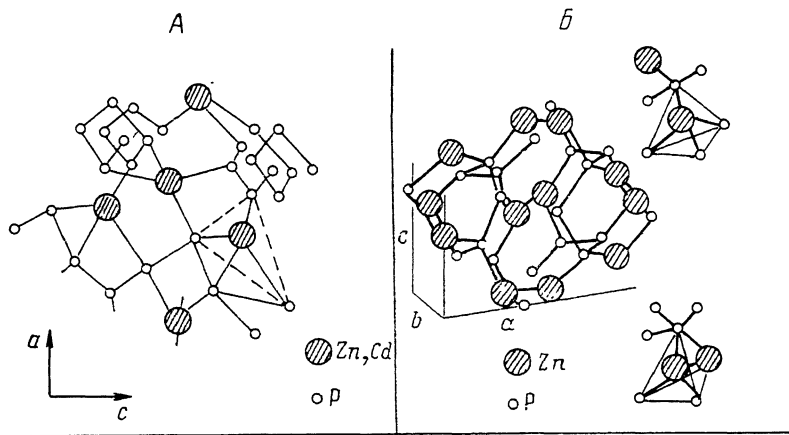


Рис. 3. Фрагменты элементарной ячейки кристаллов  $ZnP_2-D_4^8$  (А),  $ZnP_2-C_3^5$  (В).

переходе от  $ZnP_2-D_4^8$  к  $CdP_2$  должны наблюдаться колебания, у которых частоты будут слабо меняться. Эти колебания обусловлены связями  $P-P$ , где масса молекулы остается постоянной, а межатомные расстояния при переходе от  $ZnP_2-D_4^8$  к  $CdP_2$  хотя и слабо, но изменяются. В  $CdP_2$  одна связь  $P-P$  равна  $2.157$ , а другая —  $2.227 \text{ \AA}$ . Отношение межатомных расстояний  $r_{P-P}$  ( $ZnP_2$ ) к  $r_{P-P}$  ( $CdP_2$ ) равно  $1.003$  и  $0.996$ , а отношение расстояний  $r_{Zn-P}$  к  $r_{Cd-P}$  —  $0.993$ . При переходе от  $ZnP_2$  к  $CdP_2$  атомное расстояние между одними  $P-P$  увеличивается, а между другими  $P-P$  уменьшается. Последнее приводит к тому, что колебательные моды молекул  $P-P$  можно разбить на две группы, по-разному меняющие свои частоты при переходе от  $ZnP_2$  к  $CdP_2$ . Это подтверждается отношением частот  $\nu_1$  ( $ZnP_2$ ) к  $\nu_1$  ( $CdP_2$ ) (табл. 3). Из табл. 3 видно, что отношение частот полос  $e_1, a_1, a_2, a_4, a_5$  равно  $1.02-1.09$ , т. е. за эти полосы ответственны молекулы  $P-P$ , межатомное расстояние между которыми уменьшается от  $ZnP_2$  к  $CdP_2$ . Полосы  $e_2, e_3, a_6, a_7$  изменяются сильнее, отношение их частот равно  $1.11-1.20$ , они, скорее всего, обусловлены связями  $P-P$ , межатомное расстояние между которыми увеличивается при переходе от  $ZnP_2$  к  $CdP_2$  ( $2.218 \rightarrow 2.227 \text{ \AA}$ ). Отношение частот показывает также, что полосы  $e_4-e_8, a_8, a_{11}, a_{12}, a_{15}, a_{16}$  обусловлены колебаниями молекулы  $Zn$  ( $Cd$ )- $P$ . Межатомное расстояние  $Zn-P$  равно  $2.397$ , а  $Cd-P$  —  $2.57 \text{ \AA}$ . Одновременно с изменением межатомных расстояний в этом ряду ( $ZnP_2-CdP_2$ ) изменяется и масса атомов. Отношение массы атомов  $[M(Cd)/M(Zn)]^{1/2}$  равно  $1.31$ . Эта величина удовлетворительно согласуется с отношением частот для полос  $e_4-e_8, a_8, a_{11}-a_{16}$ , которое равно  $1.22-1.39$ . Не исключена возможность, что в этих частотах  $e_4-e_8$  и  $a_8, a_{11}-a_{16}$  имеются и колебательные частоты отдельных атомов  $Zn$  или  $Cd$ .

На рис. 4 представлены спектры  $ZnP_2-C_3^5$  в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \perp c$ , в которых обнаружены  $e_1-e_8$  и  $a_1-a_{16}$  соответственно. Параметры фононов по

Таблица 1

Параметры ИК активных фононов в кристаллах  $ZnP_2$ ,  $CdP_2$  (в  $см^{-1}$ ) $ZnP_2 - D_4^h$ 

E    c					E ⊥ c				
N	$\nu_0$	$\nu_{LT}$	$\Gamma$	$f \cdot 10^{-3}$	N	$\nu_0$	$\nu_{LT}$	$\Gamma$	$f \cdot 10^{-3}$
$e_1$	481.9	0.8	6.45	3.0	$a_1$	477.2	0.36	6.0	1.0
					$a_2$	459.2	0.4	8.0	1.0
					$a_3$	427.3	0.4	8.0	1.0
$e_2$	336.3	7.7	5.0	10	$a_4$	361.7	3.4	6.3	2.0
					$a_5$	340.1	1.9	9.6	0.06
$e_3$	248.5	12.3	6.86	17.0	$a_6$	280	5.2	9.7	0.4
					$a_7$	248	1.43	10.5	0.4
					$a_8$	225	8.6	10.3	32
$e_4$	154	2.0	6.1	2	$a_{10}$	158	10.0	12.2	1.0
$e_5$	121.8	2.3	5.9	2	$a_{11}$	145	3.0	9.0	1.0
					$a_{12}$	117.9	0.93	3.2	1.4
					$a_{13}$	112.9	1.37	2.7	1.4
$e_6$	90.9	7.1	6.0	1.9	$a_{14}$	91	7.0	6.2	1.2
$e_7$	82.6	6.0	5.8	1.5	$a_{15}$	84	3.0	7.1	1.7
$e_8$	56.2	1.6	4.0	1.0	$a_{16}$	78	3.0	7.3	2.0

$$\epsilon_s = 10.57$$

$$\epsilon_\infty = 8.4$$

$$\epsilon_s = 12.86$$

$$\epsilon_\infty = 9.2$$

Таблица 1 (продолжение)

 $CdP_2 - D_4^h$ 

E    c					E ⊥ c				
N	$\nu_0$	$\nu_{LT}$	$\Gamma$	$f \cdot 10^{-3}$	N	$\nu_0$	$\nu_{LT}$	$\Gamma$	$f \cdot 10^{-3}$
$e_1$	469.7	1.2	8.3	2.3	$a_1$	466.2	0.5	7.3	1.9
$e_1$	450.1	0.2	7.2	1.9	$a_2$	449.5	0.3	7.1	1.8
$e_2$	308.6	4.2	7.0	9.0	$a_4$	331.0	2.5	6.1	2.0
					$a_5$	311	0.2	5.3	1.8
$e_3$	208.8	18.3	7.3	20	$a_6$	248.9	3.4	6.9	11
$e_3$	180	10.0	8.0	1.9					
					$a_8$	182.0	8.0	7.4	21
$e_4$	102	10	5.9	2.5					
$e_5$	90	6	6.3	1.7	$a_{11}$	115	2.0	4.0	1.8
					$a_{12}$	93.5	3.0	5.1	1.0
$e_6$	69	5	5.8	2.6					
$e_7$	61	3	5.7	1.8	$a_{15}$	61.7	1.6	6.9	1.7
$e_8$	56	3	5.7	1.1	$a_{16}$	57.5	1.3	6.8	1.6

$$\epsilon_\infty = 7.7$$

$$\epsilon_s = 15.52$$

$$\epsilon_\infty = 8.1$$

$$\epsilon_s = 9.4$$

Таблица 1 (продолжение)

 $ZnP_2 - C_{2h}^5$ 

E ⊥ c					E    c				
N	$\nu_0$	$\nu_{LT}$	$\Gamma$	$f \cdot 10^{-3}$	N	$\nu_0$	$\nu_{LT}$	$\Gamma$	$f \cdot 10^{-3}$
$a_1$	469.7	0.8	6.6	2.4	$e_1$	457.4	0.7	9.7	0.2
$a_2$	438.4	0.8	6.8	2.5	$e_2$	358.2	4.2	9.5	1.7
$a_3$	401.2	0.97	6.9	3.5	$e_2$	326.3	3.8	13.1	1.7
$a_4$	370.7	0.97	6.2	3.8	$e_3$	218.9	9.7	9.7	6.5
$a_5$	340.4	1.5	8.0	6.3	$e_4$	143.6	1.3	4.0	1.3
$a_5$	323.9	1.4	10.5	6.1					
$a_6$	236.4	17.8	10.5	111.0					
$a_8$	211.6	3.2	11.3	22.0					
$a_{10}$	138.5	6.0	10.1	63					

ZnP <sub>2</sub> -C <sub>2h</sub> <sup>5</sup>									
E ⊥ c					E    c				
N	ν <sub>0</sub>	ν <sub>LT</sub>	Γ	f · 10 <sup>-3</sup>	N	ν <sub>0</sub>	ν <sub>LT</sub>	Γ	f · 10 <sup>-3</sup>
a <sub>11</sub>	124.5	2.0	9.2	23	e <sub>5</sub>	116	6.7	4.9	8.5
a <sub>12</sub>	92	12	9.6	197	e <sub>6</sub>	95.7	5.7	4.3	8.8
a <sub>14</sub>	75.5	8.0	9.0	158	e <sub>7</sub>	78.0	4.3	3.9	8.1
a <sub>15</sub>	64.2	4.3	6.3	98	e <sub>8</sub>	71.5	2.5	4.1	5.1
a <sub>16</sub>	58.2	2.8	4.2	69					
ε <sub>∞</sub> =8.9 ε <sub>s</sub> =8.9+9.62=19.2					ε <sub>∞</sub> =9.0 ε <sub>s</sub> =9.0+5.26=14.3				

Таблица 2

Межатомные расстояния (в Å) и отношение этих расстояний в кристаллах ZnP<sub>2</sub> и CdP<sub>2</sub>

	ZnP <sub>2</sub> -D <sub>4</sub> <sup>h</sup>	ZnP <sub>2</sub> -C <sub>2h</sub> <sup>5</sup>	CdP <sub>2</sub> -D <sub>4</sub> <sup>h</sup>	$\frac{\text{ZnP}_2-D_4^h}{\text{ZnP}_2-C_{2h}^5}$	$\frac{\text{ZnP}_2-D_4^h}{\text{CdP}_2-D_4^h}$
P-P	2.164	2.167	2.157	0.938	1.003
P-P	2.218	2.222	2.227	0.998	0.986
Zn(Cd)-P	2.397	2.36	2.57	1.016	0.933

расчетам измеренных спектров приведены в табл. 1, а спектральные зависимости ε<sub>1</sub> и ε<sub>2</sub> — на рис. 5.

Соединение ZnP<sub>2</sub> моноклинной модификации содержит в элементарной ячейке 8 атомов Zn и 16 атомов фосфора, что обуславливает наличие 72 фононных

Таблица 3

Отношение частот ИК активных фононов в соединениях ZnP<sub>2</sub> и CdP<sub>2</sub>

$\frac{\nu_i(\text{ZnP}_2-D_4^h)}{\nu_i(\text{CdP}_2-D_4^h)}$		$\frac{\nu_i(\text{ZnP}_2-D_4^h)}{\nu_i(\text{ZnP}_2-C_{2h}^5)}$	
e <sub>1</sub> — 1.029	a <sub>1</sub> — 1.023 a <sub>2</sub> — 1.025	e <sub>1</sub> — 1.057	a <sub>1</sub> — 1.014 a <sub>2</sub> — 1.049 a <sub>3</sub> — 1.064
e <sub>2</sub> — 1.113	a <sub>4</sub> — 1.094	e <sub>2</sub> — 0.969	a <sub>4</sub> — 0.968
e <sub>3</sub> — 1.140	a <sub>5</sub> — 1.099 a <sub>6</sub> — 1.126 a <sub>7</sub> — 1.147 a <sub>8</sub> — 1.221	e <sub>3</sub> — 1.137	a <sub>5</sub> — 1.001 a <sub>6</sub> — 1.117 a <sub>8</sub> — 1.080
e <sub>4</sub> — 1.393	a <sub>11</sub> — 1.265	e <sub>4</sub> — 1.083	a <sub>10</sub> — 1.163
e <sub>5</sub> — 1.292	a <sub>12</sub> — 1.222	e <sub>5</sub> — 1.008	a <sub>11</sub> — 1.169
e <sub>6</sub> — 1.324		e <sub>6</sub> — 0.970	a <sub>12</sub> — 1.131
e <sub>7</sub> — 1.383		e <sub>7</sub> — 1.073	
e <sub>8</sub> — 0.979		e <sub>8</sub> — 0.753	
	a <sub>15</sub> — 1.374 a <sub>16</sub> — 1.378		a <sub>14</sub> — 1.174 a <sub>15</sub> — 1.27 a <sub>16</sub> — 1.286

ветвей. В центре зоны Бриллюэна фононные колебания описываются представлениями 18A<sub>g</sub>+18B<sub>g</sub>+18A<sub>u</sub>+18B<sub>u</sub>. В однофононных ИК спектрах активны 17 фононов симметрии A<sub>u</sub> и 16 фононов симметрии B<sub>u</sub> в поляризациях E || c и E ⊥ c соответственно. В Рамановском рассеянии активными являются 18 фо-

полюсов симметрий  $A_g$  и  $B_g$ . Следовательно, в спектрах отражения  $ZnP_2-C_{2h}^5$  в поляризации  $E \parallel c$  полосы  $e_2-e_3$  обусловлены фонами симметрии  $A_u$ , а полосы  $a_1-a_{16}$  — фонами симметрии  $B_u$ . Как видно, в моноклинных кристаллах в спектрах отражения обнаружено меньшее число полос, чем разрешено правилами отбора. При этом интервал измерений  $50-500 \text{ см}^{-1}$  охватывает всю одно-

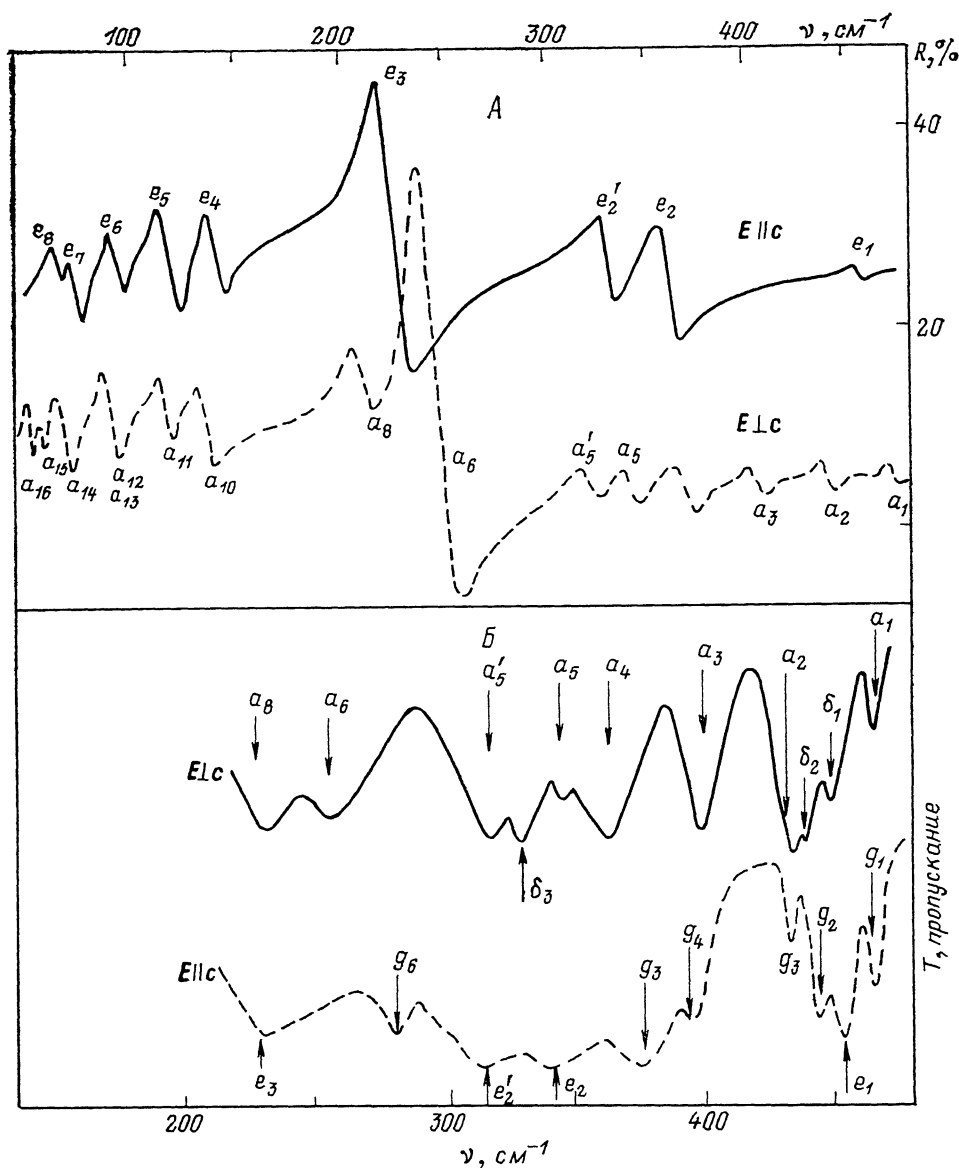


Рис. 4. Спектры отражения (А) и пропускания (Б) кристаллов  $ZnP_2-C_{2h}^5$ .

Кривая отражения  $E \parallel c$  смещена по вертикали вверх на 20 %, пропускание измерено на образцах равных толщин.

фононную область. Это вытекает из исследований ИК и КР в  $ZnP_2-D_4^8$ . Следовательно, можно предположить, что некоторые колебательные моды вырождены, т. е. частоты  $LO$ - и  $TO$ -фононов равны. Для выявления этих колебательных мод измерены спектры пропускания  $ZnP_2$  в области  $500-200 \text{ см}^{-1}$  в  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  пластин толщиной  $d \sim 5-10 \text{ мкм}$  (рис. 4, Б).

На рис. 4, Б стрелками  $a_1-a_8$  и  $e_1-e_3$  указаны положения частот фононов ( $TO$ ), которые не вырождены и проявляются в спектрах отражения. Остальные полосы  $\delta_1-\delta_3$  и  $g_1-g_6$  обнаруживаются только в спектрах поглощения. Эти линии являются более слабыми и имеют меньшую полуширину. При выделении

вырожденных полос учитывалась возможность появления данной полосы как запрещенной в этой поляризации и разрешенной в противоположной поляризации. К таким полосам относится  $g_1$ , она обнаруживается в  $E \parallel c$  за счет проявления остаточной компоненты полосы  $a_1$ . Таким образом, в поляризации  $E \parallel c$  по спектрам поглощения полосы  $g_2$  ( $4466 \text{ см}^{-1}$ ),  $g_3$  ( $438 \text{ см}^{-1}$ ),  $g_5$  ( $374 \text{ см}^{-1}$ ) и  $g_6$  ( $276 \text{ см}^{-1}$ ), возможно, проявляются как запрещенные, тогда они обусловлены фононами симметрии  $A_4$ , для которых продольные и поперечные частоты равны ( $LO=TO$ ). Полоса  $g_4$  ( $398 \text{ см}^{-1}$ ) проявляется также как запрещенная полоса  $a_3$ . При  $T=77 \text{ К}$  измеренные спектры пропускания в поляризации  $E \parallel c$  в интервале  $400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$  (спектры в данной работе не приводятся) показывают, что интенсивность полосы  $e_1$  сильно возрастает, а интенсивность остальных колебательных мод практически не меняется. Одновременно с этим частоты всех полос смещаются в высокочастотную область на  $3\text{--}3.5 \text{ см}^{-1}$ , что связано

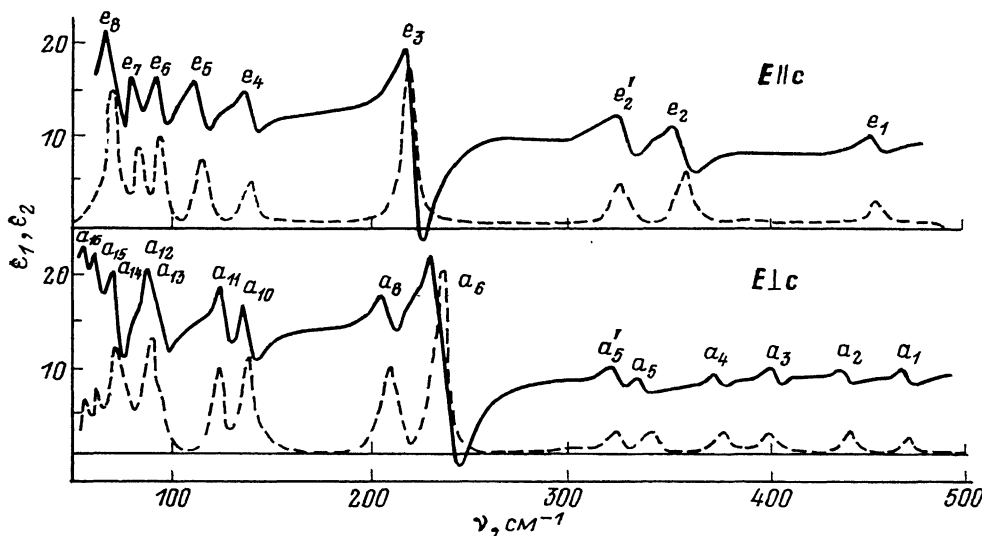


Рис. 5. Действительная  $\epsilon_1$  и мнимая  $\epsilon_2$  части комплексной диэлектрической постоянной кристаллов  $\text{ZnP}_2\text{—C}_{2h}^5$ .

с изменением межатомных расстояний. Таким образом, в  $\text{ZnP}_2\text{—C}_{2h}^5$  в поляризации  $E \parallel c$  не обнаружены всего четыре колебательные моды. По-видимому, частоты этих осцилляторов расположены в области  $200\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ .

Сопоставляя спектры отражения  $\text{ZnP}_2\text{—C}_{2h}^5$  и  $D_4^s$ , видим, что они подобны друг другу. Наиболее интенсивная полоса в поляризации  $E \parallel c$  —  $e_3$ . Полоса  $e_2$  в моноклинной структуре расщеплена на  $e_2$  и  $e_2'$ . В поляризации  $E \perp c$  также наблюдается сходство спектров, в которых обнаружены полосы  $a_1\text{--}a_{16}$ . В интервале  $300\text{--}370 \text{ см}^{-1}$  выделяются полосы  $a_5$  и  $a_5'$  вместо  $a_5$ , полосы  $a_7$  и  $a_9$  в моноклинных кристаллах отсутствуют, кроме того, полоса  $a_8$  в  $C_{2h}^5$  имеет меньшую силу осциллятора, чем в  $D_4^s$ .

Кристаллическая структура  $\text{ZnP}_2\text{—C}_{2h}^5$  в отличие от  $\text{ZnP}_2\text{—}D_4^s$  содержит связи  $\text{P—P}$  и связи  $\text{Zn—Zn}$ . Все атомы в моноклинной структуре тетраэдрически координированы (в этом большое сходство с  $D_4^s$ ). Фрагмент элементарной ячейки показан на рис. 3, Б. Один атом  $\text{Zn}$  окружен четырьмя атомами  $\text{P}$ , другие атомы  $\text{Zn}$  окружены тремя атомами  $\text{P}$  и одним атомом  $\text{Zn}$ . Одновременно три из четырех атомов  $\text{P}$  окружены двумя атомами  $\text{Zn}$  и двумя атомами  $\text{P}$ . Атом фосфора, находящийся в 4-м неэквивалентном положении, окружен одним атомом  $\text{Zn}$  и тремя атомами  $\text{P}$ . При этом связи  $\text{P—P}$  также образуют зигзагообразные цепи, как и в  $\text{ZnP}_2\text{—}D_4^s$ . Хотя элементарные ячейки  $\text{ZnP}_2$  моноклинных и тетрагональных модификаций отличаются, фрагменты связи атомов  $\text{P—P}$  и  $\text{Zn—P}$  имеют много общего (рис. 3, А и Б). Межатомные расстояния  $\text{P—P}$  в  $D_4^s$  равны  $2.164$  и  $2.218 \text{ \AA}$ , а в  $C_{2h}^5$  —  $2.222 \text{ \AA}$  (табл. 2). Отношение межатомных расстояний  $\text{ZnP}_2$   $r_{D_4^s}/r_{C_{2h}^5}$  равно  $0.998$  и  $0.998$  соответственно для коротких и длинных связей  $\text{P—P}$ .



Поскольку масса атомов и межатомные расстояния практически одинаковы, частоты колебаний равны  $1.00 \pm 0.05$ . При переходе от  $\text{ZnP}_2-D_4^8$  к  $\text{ZnP}_2-C_{2h}^5$  расстояние  $\text{Zn}-\text{P}$  уменьшается от 2.397 до 2.36 Å (отношение этих межатомных расстояний равно 1.016), а при переходе от  $\text{ZnP}_2$  к  $\text{CdP}_2$  эти межатомные расстояния увеличиваются до 2.57 Å (отношение равно 0.933). Это и обуславливает слабое изменение отношения частот  $\text{ZnP}_2-D_4^8/\text{ZnP}_2-C_{2h}^5$  ( $a_6-a_{16}$ ) и  $e_4-e_7$  по сравнению с отношением частот  $\text{ZnP}_2-D_4^8/\text{CdP}_2$ , что подтверждает природу этих частот колебаниями молекулы  $\text{Cd}(\text{Zn})-\text{P}$ .

Отношение частот  $D_4^8$  к  $C_{2h}^5$  для полос  $a_{15}$  и  $a_{16}$  равно 1.27 и 1.286, что превышает отношение частот для других полос. Возможно,  $a_{15}$  и  $a_{16}$  обусловлены также молекулами  $\text{Zn}-\text{P}$ , но именно с теми молекулами, в которых атом  $\text{Zn}$  имеет связь  $\text{Zn}-\text{Zn}$ . Обычно атом  $\text{Zn}$  окружен четырьмя атомами  $\text{P}$ . При окружении тремя атомами  $\text{P}$  и 1 атомом  $\text{Zn}$  масса колеблющейся молекулы иная и частота колебания  $\text{Zn}-\text{Zn}-\text{P}$  будет смещена в длинноволновую область. Последнее увеличивает отношение частот для полос  $a_{15}$  и  $a_{16}$ .

Как уже отмечалось, при переходе от  $\text{ZnP}_2-D_4^8$  к  $\text{ZnP}_2-C_{2h}^5$  пик  $e_2$  расщепляется на два:  $e_1$  и  $e_2'$  ( $E \parallel c$ ), а пики  $a_4$  и  $a_5$  — на три пика:  $a_1$ ,  $a_5$  и  $a_5'$ , это обусловлено проявлением в связи  $\text{Zn}-\text{P}$  структурного мотива  $\text{Zn}-\text{Zn}-\text{P}$ . Изменение координации и характера связи в молекуле  $\text{Zn}-\text{Zn}-\text{P}$  приводит к появлению дополнительных частот в колебательных спектрах ( $e_2'$ ).

При переходе  $\text{ZnP}_2$  от  $D_4^8$  к  $C_{2h}^5$  появляется дополнительная линия  $a_6'$ , но исчезает линия  $A_7$ . Одновременно с переходом  $\text{ZnP}_2-D_4^8$  к  $\text{CdP}_2$  появляются  $e_3'$  и  $e_4'$  и исчезают  $a_9$ ,  $a_{10}$ . Это показывает, что атомы  $\text{Cd}$ , попадая в тетраэдр, из-за большой массы и размера тетраэдра расщепляют колебательные моды  $\text{Cd}-\text{P}$ . В  $\text{CdP}_2$  создаются обертоны колебательных мод  $\text{Cd}-\text{P}$ , так как в  $\text{CdP}_2$  несколько больше деформирован тетраэдр, внутри которого помещен атом  $\text{Cd}$ , чем тетраэдр с  $\text{Zn}$  в  $\text{ZnP}_2-D_4^8$ . По данным [14] деформация тетраэдров с  $\text{Zn}$  несколько меньше, чем с  $\text{Cd}$  из-за меньшей величины межатомных расстояний.

В рассматриваемых кристаллах химическая связь преимущественно ковалентная, как в соединениях  $A^{III}B^V$ , одновременно с этим имеются молекулы катион—анион, в которых вполне возможна определенная доля ионной связи. Для кристаллов  $\text{ZnP}_2$  и  $\text{CdP}_2$  связь  $\text{P}-\text{P}$  практически полностью ковалентная.

В кристаллах  $\text{Si}$  и  $\text{Ge}$  в центре зоны Бриллюэна  $\nu_{LO} = \nu_{TO}$ , где химическая связь полностью ковалентная, а в кристаллах  $\text{CdS}$   $(\nu_{LO}/\nu_{TO})^2 \cong 1.4 L^*$ , где связь полностью ионная. Для  $\text{ZnP}_2-D_4^8 L^*$  для полос  $e_3$  и  $e_6$  равно 1.1 и 1.2 соответственно. Величина ионности в связях  $\text{Zn}-\text{P}$  по отношению связи  $\text{P}-\text{P}$  составляет  $\sim 16\%$ . В кристаллах  $\text{CdP}_2 L^*$  для полос  $e_3$ ,  $e_6$  и  $e_4$  равно 1.2, 1.15 и 1.21, что подтверждает наличие доли ( $\sim 16\%$ ) ионной связи в молекулах  $\text{Cd}-\text{P}$  по отношению к  $\text{P}-\text{P}$  ( $L^* \cong 1.005$ ). Для кристаллов  $\text{ZnP}_2-C_{2h}^5$  величины  $L^*$  для полос с наибольшей силой осциллятора  $e_3$  и  $a_6$  равны 1.09 и 1.16.

Известно, что степень ионности в полярных кристаллах характеризуется понятием эффективного заряда ионов  $e^*$ , которое вводится при классическом рассмотрении поляризации, обусловленное колебаниями решетки. Соотношение Сигети для микроскопического эффективного заряда

$$\frac{e_e^*}{Ze} = \frac{3\omega_0}{\epsilon_\infty + 2} \left( \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi N} M^* \right)^{1/2},$$

где  $N$  — число ионных пар в элементе объема,  $M^* = 1/\mu$  — приведенная эффективная масса ионной пары. Это соотношение справедливо для ионных полупроводников, но не совсем справедливо для полупроводников типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{IV}B^V$ , где связь преимущественно ковалентная. Для соединений  $A^{III}B^V$   $e_e^*/e$  изменяется от 1 (BN) до 0.3 (GaSb). Для соединений типа  $\text{ZnP}_2$  и  $\text{CdP}_2$  использованы представления микроскопического эффективного заряда Сигети для оценки степени ионности (доли ионной связи) и колебательные моды молекул анион—анион ( $\text{P}-\text{P}$ ) и катион—катион ( $\text{Zn}(\text{Cd})-\text{P}$ ). При этом использованы для сравнения полосы, имеющие наибольшую силу осциллятора и идентичную природу происхождения в этих кристаллах. Для оценки  $e_e^*$  использованы приведенные эффективные массы молекул  $\text{P}-\text{P}$ ,  $\text{Zn}-\text{P}$  и  $\text{Cd}-\text{P}$ , равные 15.48, 21.01, 24.28 соответственно. В кристаллах  $\text{CdP}_2$ ,  $\text{ZnP}_2-D_4^8$  в элементар-

ной ячейке 8 молекул  $Zn-P$  и 8 молекул  $P-P$ . Для соединения  $ZnP_2-D_4^8$   $e_s^*/Ze$  для полос  $e_1, a_1-a_3$  (полосы связи  $P-P$ ) равно 0.29, а для полос  $e_3, a_8$  — 0.49, что свидетельствует об изменении прочности связи в молекулах  $P-P$  и  $Zn-P$  на 41 %. Для соединения  $CdP_2$   $e_s^*/Ze$  ( $P-P$ ) равно 0.53, а для связей  $Cd-P$  (полосы  $e_2, e_3, a_8$ )  $e_s^*/Ze$  — 0.79. Это изменение составляет  $\sim 0.33$  %. Таким образом, так как атомы  $Cd$  имеют электронную структуру  $4d^{10}s^2$ , указывающую на тетраэдрическую координацию, участие  $s$ -орбиталей в отдельных связях  $Cd-P_1$  и  $Cd-P_2$  различное и равно 35—33 и 17—8 % соответственно. Эти данные вполне удовлетворительно согласуются между собой. В кристаллах  $ZnP_2-C_{2h}^5$   $e_s^*/Ze$  равно 0.52 и 0.57 (0.64) соответственно для полос  $e_1$  ( $a_1$ ) и  $e_3$  ( $a_6$ ), что свидетельствует о более слабом изменении ( $\sim 6-8$  %) химической связи в молекулах  $P-P$  и  $Zn-Zn$ . Это и не удивительно: в тетраэдрическом окружении атома  $Zn$  имеется и связь  $Zn-Zn$ , поэтому в молекуле  $Zn-P$  изменяется перекрывающиеся электронные волновых функций. Можно отметить, что изменение в  $ZnP_2-C_{2h}^5$   $e_s^*/Ze$  для молекул  $P-P$  и  $Zn-P$ , равное 6—8 %, является следствием слабого изменения  $e_s^*/Ze$  для молекулы  $Zn-P$  по сравнению с  $e_s^*/Ze$  ( $ZnP_2-D_4^8$  — полоса  $e_3$ ). Таким образом, изменение характера химической связи в рассматриваемой группе соединений является следствием изменения параметров тетраэдра из-за размеров атомов  $Cd$  и изменения координации. Деформация координационного тетраэдра является следствием гибридизации волновых функций типа  $sp^3$  и  $sp$ .

#### Список литературы

- [1] Сырбу Н. Н., Стамов И. Г., Радауцан С. И. // Изв. АН ССРМ. Сер. физ.-тех. и мат. наук. 1981. № 3. С. 85—86.
- [2] Селькин А. В., Стамов И. Г., Сырбу Н. Н., Уманец А. Г. // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. В. 2. С. 51—53.
- [3] Селькин А. В., Сырбу Н. Н., Уманец А. Г. // Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 42. В. 11. С. 439—441.
- [4] Шелег А. У., Новиков В. П. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 11. С. 3508—3511.
- [5] Зарецкий В. В., Шелег А. У. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 1. С. 63—71.
- [6] Горбань И. С., Горыня В. А., Луговой В. И., Маковецкая А. П. // ФТТ. 1975. Т. 17. В. 6. С. 1638.
- [7] Артамонов В. А., Бережинский Л. И., Волох М. Я., Горбань И. С., Луговой В. И., Тычина И. И. // ФТТ. 1976. Т. 8. В. 5. С. 1418.
- [8] Gorban I. S., Gorina V. A., Dashkovskaya R. A., Lugovoi V. J., Makovetskaya A. P., Tichina I. I. // Phys. St. Sol. (b). 1978. V. 86. N 12. P. 419—423.
- [9] Горбань И. С., Горыня В. А., Луговой В. И., Маковецкая А. П., Тычина И. И., Ульянова Е. Г., Ильин М. А. // ЖПС. 1979. Т. 30. В. 5. С. 890.
- [10] Кузьминов Е. Г., Андреев А. А., Соляренко Э. М., Шелег А. У. // ФТТ. 1979. Т. 21. В. 7. С. 217.
- [11] Сырбу Н. Н. Оптоэлектронные свойства соединений  $A^3B^5$ . Кипинев, 1983. 151 с.
- [12] Neuman H., Sobota H., Syrbu N. N., Riede V. // Sol. St. Commun. 1983. V. 43. N 3. P. 227—229.
- [13] Neuman H., Sobota H., Syrbu N. N., Riede V. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 115. K55. P. 55—59.
- [14] Horn I. // Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chem. 1969. V. 17. N 3. P. 69—74.

Кипиневский  
политехнический институт  
им. С. Лазо

Получена 21.02.1991  
Принята к печати 28.02.1991