Об определении характеристик гиротропии в тетрагональных кристаллах дифосфидов цинка и кадмия

© И.Г. Стамов, Д.В. Ткаченко

Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, 3300 Тирасполь, Молдавия e-mail: istamov51@mail.ru

(Поступило в Редакцию 4 августа 2015 г. В окончательной редакции 19 февраля 2016 г.)

Представлены результаты исследования гиротропных свойств тетрагональных кристаллов дифосфидов цинка и кадмия. Установлено, что на удельное вращение плоскости поляризации света в дифосфиде кадмия влияет режим получения кристаллов. Показано, что дисперсия оптической активности в системе поляризатор—оптически активный кристалл-анализатор приводит в определенных условиях к осцилляциям в спектрах пропускания. Особенности оптических свойств гиротропных кристаллов, помещенных между двумя поляризаторами, могут быть использованы для построения оптических фильтров.

Введение

09

В последние годы оптике анизотропных сред уделяется значительное внимание. Дихроичные и оптически активные кристаллы с большим двулучепреломлением и полупроводниковыми свойствами представляют интерес для создания оптоэлектронных устройств обработки информации. К таким кристаллам относятся дифосфиды цинка и кадмия [1]. Двулучепреломление и оптическая активность тетрагональных кристаллов CdP2 и ZnP₂ впервые обнаружены и исследованы в [2,3]. Было установлено, что они являются оптически активными отрицательными кристаллами с высокими значениями параметров бирефракции и гирации. Многие оптические и оптоэлектронные свойства этих кристаллов, с точки зрения их применения, не изучены. В частности, в работе [4] обнаружены кристаллы ZnP2, коноскопические картины которых характерны для двойников, составленных из энантиоморфных модификаций. Изучение природы таких явлений представляет интерес с точки зрения возможностей управления образованием энантиоморфных фаз с симметрией (D_4^8) и (D_4^4) и роста кристалла из энантиомерных доменов. В основе физики такого управления ростом кристаллов могли бы быть двумерные дефекты, образующие антифазную границу между энантиоморфными фазами [5], или модуляция структуры в направлении оптической оси, связанная с фазовыми переходами в этих кристаллах [6,7]. В случае реализации таких возможностей, следует ожидать заметного подавления оптической активности кристаллов, присущей в отдельности каждому домену и полидоменному кристаллу в целом. Дополнительными факторами, способствующими появлению границы между доменами, могут быть статистическая генерация антиструктурных дефектов, дислокации или разупорядочение кристаллической решетки на наноразмерном уровне из-за флуктуации состава соединения.

Методика эксперимента

Кристаллы CdP₂ и ZnP₂ получены газотранспортным методом. Изменение состава кристаллов произведено за счет варьирования давления пара фосфора и средней температуры в ампуле при их росте в двухзонной печи. Исследования проведены на пластинках CdP₂ и ZnP₂ разных толщин (от $50 \mu m$ до 5 mm). Пластинки для исследований получены скалыванием кристаллов по плоскости спайности. Спектры пропускания кристаллов CdP₂ и ZnP₂, помещенных между двумя поляризаторами, измерены для случаев, когда волновой вектор световой волны **k** направлен вдоль оптической осы кристалла (совпадает с кристаллографической осью **C**) при комнатной температуре (300 K) на спектрометре с разрешением 0.1 nm. В качестве поляризатора и анализатора использованы призмы Глана—Фуко.

Результаты

На рис. 1 представлены дисперсионные кривые вращательной способности для нескольких кристаллов CdP₂ и ZnP₂, полученных в разных технологических условиях. Данные для построения дисперсионных кривых получены методом гашения в системе поляризатор-кристалл-анализатор на "тонких" кристаллах, когда дополнительные повороты на углы, кратные 180°, можно не учитывать [1]. Величина вращательной способности для лево- и правовращающих плоскость поляризации света кристаллов значительно возрастает вблизи края фундаментального поглощения.

Дисперсионные кривые вращательной способности кристаллов CdP_2 описываются уравнением

$$\rho = A_1 (1 - 2m_1)\lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_{o1}^2)^2, \qquad (1)$$

где ρ — удельное вращение плоскости поляризации света, λ — длина волны света, λ_{o1} — длина волны,



Рис. 1. Спектральная зависимость пропускания удельного вращения кристаллов CdP₂ (кривые 1-7) и ZnP₂ (8-11). Сплошными линиями представлены зависимости по формулам (1), (2) с коэффициентами m_1 и m_2 , равными 0.44, 0.46, 0.51, 0.41, 0.3, 0.18, 0.91 — для зависимостей 1-7, -1.0 — для 8, 9 и 1.0 — для 10, 11 соответственно.

соответствующая энергетическому зазору E_{gd} в **k** = 0, A_1 — константа, m_1 — коэффициент, определяющий долю фрагментов лево- и правовращающих цепочек, задающих знак вращения и характер дисперсионной зависимости. Значение коэффициента m_1 определяется режимом получения кристалла, постоянные A_1 и λ_{o1} для всех исследуемых образцов равны $1.05 \cdot 10^{-4}$ deg · mm и $0.41 \,\mu$ m соответственно.

В лево- и правовращающих плоскость поляризации света кристаллах ZnP_2 , полученных при различных технологических режимах, характеристики оптической активности совпадают. Дисперсионная зависимость удельного вращения ZnP_2 не описывается простой зависимостью (1) с $m_2 = -1$ или 1, а также уравнением, предложенным в работе [8]. Экспериментальные зависимости удельного вращения для кристаллов ZnP_2 от длины волны в исследуемом интервале длин волн могут быть представлены зависимостями

$$\rho = A_2 m_2 \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_{o2}^2)^2 + \rho_o, \qquad (2)$$

где ρ_o — удельное вращение плоскости поляризации света при $\lambda \to \infty$, λ_{o2} — длина волны, соответствующая энергетическому порогу E_{gd} в $\mathbf{k} = 0$, A_2 — константа, m_2 — коэффициент, принимающий значения -1 или 1.

При использовании дисперсионного соотношения типа (2) согласие с экспериментом достигается, когда A_2 , ρ_o , λ_{o2} составляют $2 \cdot 10^{-5} \text{ deg} \cdot \text{mm}$, 70 deg/mm и 0.47 μ m соответственно.

Длины волн λ_{o1} и λ_{o2} для дифосфидов кадмия и цинка в работах [1,4] связываются с вертикальными оптическими переходами в этих кристаллах. В CdP₂ λ_{o1} не соответствует вертикальному переходу с минимальной энергией, однако следует отметить, что при длинах волн $\lambda < \lambda_{o1}$ вклад в поглощение света, связанный с прямыми переходами, растет [9]. В ZnP₂ λ_{o2} соответствует минимальному энергетическому зазору в **k** = 0 по данным [10,11], однако значение полученных констант не следует переоценивать с точки зрения интерпретации гиротропии в этих кристаллах.

Спектры пропускания пластинок разных толщин кристаллов CdP_2 и ZnP_2 , помещенных между скрещенными поляризаторами, представлены на рис. 2.

В методе гашения, используемом для определения удельного вращения плоскости поляризации света в оптически активных средах, необходимо учитывать особенности, представленные на этом рисунке. Минимумы и максимумы в области прозрачности пропускания кристалла происходят с периодом вращения плоскости поляризации света 180°. Число минимумов и максимумов, длина волны максимума или минимума зависят от толщины кристалла и характеристик гиротропии.

Зависимость локализации экстремумов в спектрах пропускания иллюстрируется рис. 3, где представлены спектральные зависимости коэффициента пропускания T кристаллов CdP₂ с разными величинами удельного вращения плоскости поляризации ρ при угле φ_o между поляризатором и анализатором, равном 90°. Как следует из этих результатов, в спектрах пропускания при изменении угла φ_o на 90° на длинах волн максимумов наблюдаются минимумы и, наоборот, на длинах волн



Рис. 2. Спектральная зависимость пропускания *T* кристаллов CdP₂ (*A*) и ZnP₂ (*B*) для толщин *d*, mm: *I* — 0.980, *2* — 1.624, *3* — 0.296 (*A*), *I* — 1.006, *2* — 1.442, *3* — 0.364 (*B*).



Рис. 3. Спектральная зависимость пропускания *T* кристаллов CdP₂ с удельным вращением плоскости поляризации ρ , deg/mm: I = 623.8 (210), 2 = 525.6 (215), 3 = 50 (294), 4 = 343.3 (300). Спектры сняты при $\varphi_o = 90^\circ$, в скобках указана толщина кристалла в микронах.



Рис. 4. Спектральная зависимость пропускания *T* кристаллов CdP₂ с удельным вращением плоскости поляризации с $\rho = 640 \text{ deg/mm} (630 \text{ nm})$ при углах $\varphi_o = 0$, 30, 60, 90°: *A* — эксперимент, *B* — теория.

минимумов — максимумы. Эта закономерность нарушается в диапазоне длин волн, примыкающем к краю фундаментального поглощения. В этом случае максимум в пропускании из-за краевого поглощения может быть сдвинут в длинноволновую область. Кроме этого, величина T на длинах волн, соответствующих первому с длинноволновой стороны максимуму для кристаллов равных толщин, оказывается зависимой от ρ кристалла.

На рис. 4 представлены спектры пропускания кристалла CdP_2 при разных углах φ_o . Максимумы и минимумы пропускания периодически смещаются при изменении угла φ_o в некоторых интервалах длин волн с периодом 180°. Интервал длин волн между экстремумами сужается по мере увеличения удельного вращения плоскости поляризации света и толщины кристалла.

Обсуждение результатов

Интенсивность прошедшего света в исследуемой системе определяется соотношением

$$I = I_o t \cos^2(\varphi), \tag{3}$$

где t — коэффициент, $\varphi = \varphi_o \pm \varphi_x$, $\varphi_x = \rho \cdot l$, ρ — реальная часть комплексного оптического вращения, φ_o — угол между главными направлениями поляризаторов, l — толщина кристалла, φ_x — фазовое слагаемое, дополнительно сдвигающее плоскость поляризации световой волны к фазовому сдвигу φ_o . Знак "+" в уравнении (3) обозначает, что кристалл вращает плоскость поляризации света влево, знак "-" — вправо.

Условием минимума пропускания кристаллической пластины, помещенной между скрещенными поляризаторами, является равенство фазового сдвига

$$\varphi = \pi (N + 1/2), \tag{4}$$

где *N* = 0, 1, 2....

Коэффициент *t*, учитывающий поглощение и отражение кристалла без учета интерференции обыкновенных лучей (толстые кристаллы), определяется формулой [12]

$$t = (1-R)^2 \left[1 + (\alpha \lambda / 4\lambda n_o)^2 \right] / \left(\exp(\alpha l) - R^2 \exp(-\alpha l) \right),$$
(5)

где R — коэффициент отражения света, α — коэффициент поглощения света, λ — длина волны света.

Анализ (3)–(5) показывает, что минимумы в пропускании CdP₂ и ZnP₂ будут проявляться на длинах волн $\lambda_{N\min} = [A_1(1-2m_1)l/4\pi(N+1)]^{1/2} + [A_1(1-2m_1)l/4\pi \times (N+1) + \lambda_{o1}^2]^{1/2}$ и $\lambda'_{N\min} = [A_2m_2l/4(\pi(N+1)-l\rho_o)]^{1/2} + [A_2m_2l/4(\pi(N+1) + \lambda_{02}^2]^{1/2}$, максимумы — $\lambda_{N\max} = [A_1(1-2m_1)l/2\pi(2N+1)]^{1/2} + [A_1(1-2m_1)l/2(\pi(2N+1) + \lambda_{o1}^2)]^{1/2}$ и $\lambda'_{N\max} = [A_2m_2l/2(\pi(N+1)-l\rho_o)]^{1/2} + [A_2m_2 \times l/2(\rho(N+1) - l\rho_o) + \lambda_{02}^2]^{1/2}$ соответственно. Для кристаллов толщиной 1 mm и $m_1 = 0$, $m_2 = 1$, N = 0, λ_1 и λ'_1 составляют 0.79 μ m и 0.75 μ m соответственно.

Первый минимум не будет проявляться в спектрах пропускания, когда толщины кристаллов будут меньше $l < (\lambda_k^2 - \lambda_{o1}^2)^2 \pi / A_1 \lambda_k^2 (1 - 2m_1)$ для CdP₂ и $l' < (\lambda_k^2 - \lambda_{o2}^2)^2 \pi / ((\lambda_k^2 - \lambda_{o2}^2)^2 \rho_o + A_2 \lambda_k^2 m_2)$ для ZnP₂, где λ_k — длина волны края поглощения кристалла. Край поглощения CdP₂ и ZnP₂ определяется непрямыми



Рис. 5. Спектральная зависимость пропускания от длины волны оптического фильтра с кристаллом ZnP_2 с d = 5.1 mm для угла φ_0 : $I - 90, 2 - 0^\circ$.



Рис. 6. Зависимость полуширины линии $\lambda_{1/2}$ и добротности *F* от обратной длины волны фильтра с кристаллом ZnP₂ с l = 5.1 mm: $l, 2 - \varphi_o = 90, 3, 4 - 0^\circ$, определенные слева (2, 4) и справа (1, 3) максимумов пропускания соответственно.

переходами [9,10] и может быть найден из (5), где коэффициент поглощения представлен в области края поглощения упрощенной формулой

$$\alpha = C \left(hc / \lambda - E_{gi} \right)^2, \tag{6}$$

где C — константа, E_{gi} — ширина запрещенной зоны полупроводника. Если коротковолновую границу полосы прозрачности кристалла λ_k определять по t = 0.05, то эта вычисленная величина будет составлять 0.626 и 0.579 μ m для CdP₂ и ZnP₂ соответственно.

Заключение

Как следует из полученных результатов, в спектральных характеристиках пропускания оптически активных дифосфидах кадмия и цинка, помещенных между поляризаторами, могут проявляться максимумы и минимумы.

Журнал технической физики, 2016, том 86, вып. 9

Количество экстремумов, спектральное положение и спектральные интервалы между ними определяются толщиной кристалла, удельным вращением плоскости поляризации света и углом между главными направлениями поляризаторов. При уменьшении толщины кристалла и величины удельного вращения плоскости поляризации количество экстремумов сокращается. По максимумам (минимумам) в пропускании кристалла можно определить удельное вращение плоскости поляризации света, а внося управляемый сдвиг фазы между поляризаторами, по спектральному положению остальных экстремумов — дисперсию удельного вращения гиротропного кристалла. В работе [13] развит метод более точного определения удельного вращения плоскости поляризации в парателлурите по картине рассеянного света на толстых кристаллах, пригодного также для других кристаллов с относительно высоким рассеянием света и большим значением удельного оптического вращения.

Рис. 7. Спектральная зависимость пропускания от длины волны двухкаскадного фильтра с кристаллами: $I - ZnP_2$ с l = 5.1 и 1.326 mm, $2 - ZnP_2$ с 5.1 и CdP₂ с 1.624 mm для углов φ_o в каждом каскаде, равных 90°.

В кристаллах с низким рассеянием света, где этот метод не применим, более полные характеристики гиротропии по сравнению с компенсационным методом можно получить по спектральным характеристикам пропускания в заданной конфигурации поляризатора и анализатора.

Проведенные исследования показывают, что в дифосфиде кадмия вариация условий кристаллизации изменяет характеристики гирации [14]. По предварительным данным при кристаллизации из газовой фазы происходит образование доменов из энантиомеров (на вставке рис. 3 представлено фото скола кристалла с $\rho = 50 \text{ deg/mm}$), однако установление механизмов такого явления требует дополнительных исследований.

Особенности оптических свойств гиротропных сред, помещенных между двумя поляризаторами, могут быть использованы для построения узкополосных фильтров [15]. Фильтр с таким спектром используется для подавления одних и выделения других спектральных линий. Характеристиками оптических фильтров являются полуширина полосы пропускания $\lambda_{1/2}$ и добротность *F* [16], которые определяются по формулам

$$\lambda_{1/2} = \lambda_{1/2} = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}, \tag{7}$$

 $a \rightarrow 1/2 (a - a) \frac{1}{2}$

$$F = (\lambda_{(N+1)\max} - \lambda_{(N)\max}) / (\lambda_{\max} - \lambda_{\min}), \qquad (8)$$

где $\lambda_{(N+1)\max}$ для CdP_2 и $\lambda'_{(N+1)\max}$ для ZnP_2 равны соответственно

$$\lambda_{(N+1)\max} = [A_1(1-2m_1)l/2\pi(N+3)]^{1/2} + [A_1(1-2m_1)l/2(\pi(N+3)+\lambda_{o1}^2)]^{1/2}, \quad (9)$$

$$\lambda'_{(N+1)\max} = [A_2 m_2 l/2(\pi (N+1) - m_2 l\rho_o)]^{1/2} + \dots + [A_2 m_2 l/2(\pi (N+1) - m_2 l\rho_o) + \lambda_{02}^2]^{1/2}.$$
(10)

На рис. 5 представлены спектры пропускания кристалла толщиной 5100 μ m, помещенного между скрещенными поляризаторами, а на рис. 6 — зависимости $\lambda_{1/2}$

и добротности F от длины волны для такой системы. На рис. 7 представлены спектральные зависимости пропускания двухкаскадного фильтра, в котором толщины соответствуют отношениям l_1/l_2 , равным 3.9 (кривая I) и 3.1 (кривая 2), причем в первом фильтре в обоих каскадах используется ZnP₂, во втором CdP₂ и ZnP₂.

Зависимость полосы пропускания таких фильтров имеет асимметричную форму относительно максимума пропускания и растет по степенной зависимости с увеличением длины волны. Добротность оптического фильтра колеблется около среднего значения, равного двум. Полуширина такого фильтра может достигать десятков нанометров. Тетрагональные кристаллы дифосфидов кадмия и цинка в соответствии с вышепредставленными данными являются перспективными для построения оптических фильтров в видимой (красной) и ближней ИК-областях спектра, где удельное вращение в парателлурите, также пригодного для решения задач фильтрации, имеет сравнительно малые значения.

Список литературы

- [1] Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.
- [2] Borshch V.V., Kova V.S.I, Potykevich I.V., Fekeshgazi I.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. Vol. 44. K15-K19.
- [3] Борщ В.В., Влас В.Д., Лисица М.П., Лукаш С.И., Тычина И.И., Фекешгази И.В. // Опт. спектр. 1977. Т. 20. Вып. 5. С. 766–767.
- [4] Горбань И.С., Горыня В.А., Луговой В.И., Маковецкая А.П., Тычина И.И. //ФТП. 1977. Т. 20. Вып. 7. С. 1410– 1411.
- [5] Чуйко Г.П. Материалы для полупроводниковой электроники. Кишинев: Штиинца, 1984. С. 128.
- [6] Шелег А.Н., Новиков В.П. // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 11. С. 3508–3511.
- [7] Зарецкий В.В., Шелег А.У. // ФТТ. 1986. Т. 28. С. 63-71.
- [8] Певцов А.Б., Хашхожев З.М., Трухан В.М. // ФТТ. 1978.
 Т. 20. С. 1246–1248.
- Beril S.I., Syrbu N.N., Stamov I.G., Zalamai V.V. // Physica B.: Condensed Matter. 2013. Vol. 422. P. 12–19.
- [10] Stamov I.G., Syrbu N.N., Zalamai V.V. // J. Luminescence. 2014. Vol. 149. P. 19–27.
- [11] Алейникова К.Б., Козлов А.И., Козлова С.Г., Соболев В.В. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 7. С. 1206–1210.
- [12] *Уханов Ю.И.* Оптика полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.
- [13] Воронцова Е.Ю., Каплунов И.А., Колесников А.И. и др. // Вестник Тв.ГУ. Серия Физика. 2007. № 6(34). Вып. 3. С. 65–71.
- [14] Стамов И.Г., Панасенко В.В. // Труды XII Международной конференции "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы". Ульяновск: 2010. С. 170.
- [15] Miller P.J. // Metrologia. 1991. Vol. 28. P. 145-149.
- [16] Сусликов М.Л., Сливка В.Ю., Лисица М.П. Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах. Киев: Интерпрес ЛТД, 1998. 272 с.

