

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ CdP₂

Сырбю Н. Н., Львин В. Э.

Исследованы инфракрасные спектры поглощения и отражения в области 500—50 см⁻¹ в поляризованном свете ($E \parallel C$, $E \perp C$) кристаллов CdP₂, рассчитаны контуры спектров отражения по дисперсионным соотношениям, определены частоты LO-, TO-фононов симметрий A₂, E и их основные параметры. Исследованы спектры комбинационного рассеяния в различных геометриях при 300 и 77 K, определены частоты фононов симметрий A₁, B₂, E, изменения параметров фононов в твердых растворах Cd_{0.9}Zn_{0.1}P₂, Cd_{0.8}Zn_{0.2}P₂ по отношению к CdP₂ и ZnP₂. Определены частоты и тип симметрии давыдовских квартетов, а также частоты, обусловленные колебаниями молекул P—P, Cd—P и атомов Cd в решетке CdP₂.

Кристаллы дифосфида кадмия обладают рядом необычных физических свойств: последовательностью фазовых переходов, гистерезисом диэлектрических и оптических свойств, наличием давыдовских квартетов в колебательных спектрах и др. Экспериментальные исследования спектров комбинационного рассеяния (КР), ИК отражения и поглощения в CdP₂ показали, что они содержат группу узких линий [1—7]. Благодаря резонансному взаимодействию колебательных состояний 4 трансляционно неэквивалентных фосфорных цепей кристаллической решетки, разделенных между собой атомами Cd, проявляются расщепления частот типа давыдовских. Колебательные состояния этого типа, проявляясь в высокочастотной области спектров, образуют группы колебаний симметрий A₁B₁E, A₂B₂E или A₁E, B₂E. Однако для однозначного выделения линий, относящихся к колебаниям типа давыдовских, необходимы дополнительные экспериментальные данные. В работах [1—4] в ZnP₂ и CdP₂ группа линий отнесена к давыдовским частотам, однако эти сведения являются неубедительными и недостаточно полными. Исследования [8] в кристаллах ZnP₂ не подтвердили результатов работ [1—4] по высокочастотным линиям, отнесенными к давыдовским колебаниям.

В нашей работе проведены исследования КР кристаллов CdP₂ при 300 и 77 K на спектрометре ДФС-32 с использованием системы регистрации в режиме счета фотонов. Кристаллы, выращенные из газовой фазы, имели естественную огранку. ИК спектры отражения измерены на спектрометрах Specord M-80 и КСДИ-82 на образцах размерами 2×1 см. Одновременно исследованы спектры КР твердых растворов Cd_{0.9}Zn_{0.1}P₂ и Cd_{0.8}Zn_{0.2}P₂. Исследования КР при низких температурах и твердых растворах позволили получить более полные и новые результаты, отличающиеся от данных [1—4].

Для определения оптических постоянных CdP₂ в области однофононного резонанса использовались многоосцилляторная модель и дисперсионные соотношения.

На рис. 1, a представлены спектры отражения в поляризации $E \perp C$, в интервале 500—50 см⁻¹, обнаружены 12 полос симметрии E. Наиболее интенсивная полоса расположена при 93.5 (TO) и 96.3 (LO) частотах. В области 4000—500 см⁻¹ в отражении ярко выраженных полос, обусловленных однофононными резонансами, не обнаружено.

Данные этой статьи согласуются с результатами работы [7] в области 500—200 см⁻¹. В интервале 200—50 см⁻¹ обнаружены дополнительные полосы, так как нами использованы в измерениях образцы больших размеров и спектрометр высокого разрешения.

Тетрагональная модификация CdP_2 кристаллизуется в решетке с пространственной группой $D_{\frac{1}{2}}^8$ (D_4^4) с 8 молекулами в элементарной ячейке. Число фононных ветвей равно 72. В центре зоны Бриллюэна колебания решетки описываются следующими неприводимыми представлениями: $9A_1 + 9B_1 + 9A_2 + 9B_2 +$

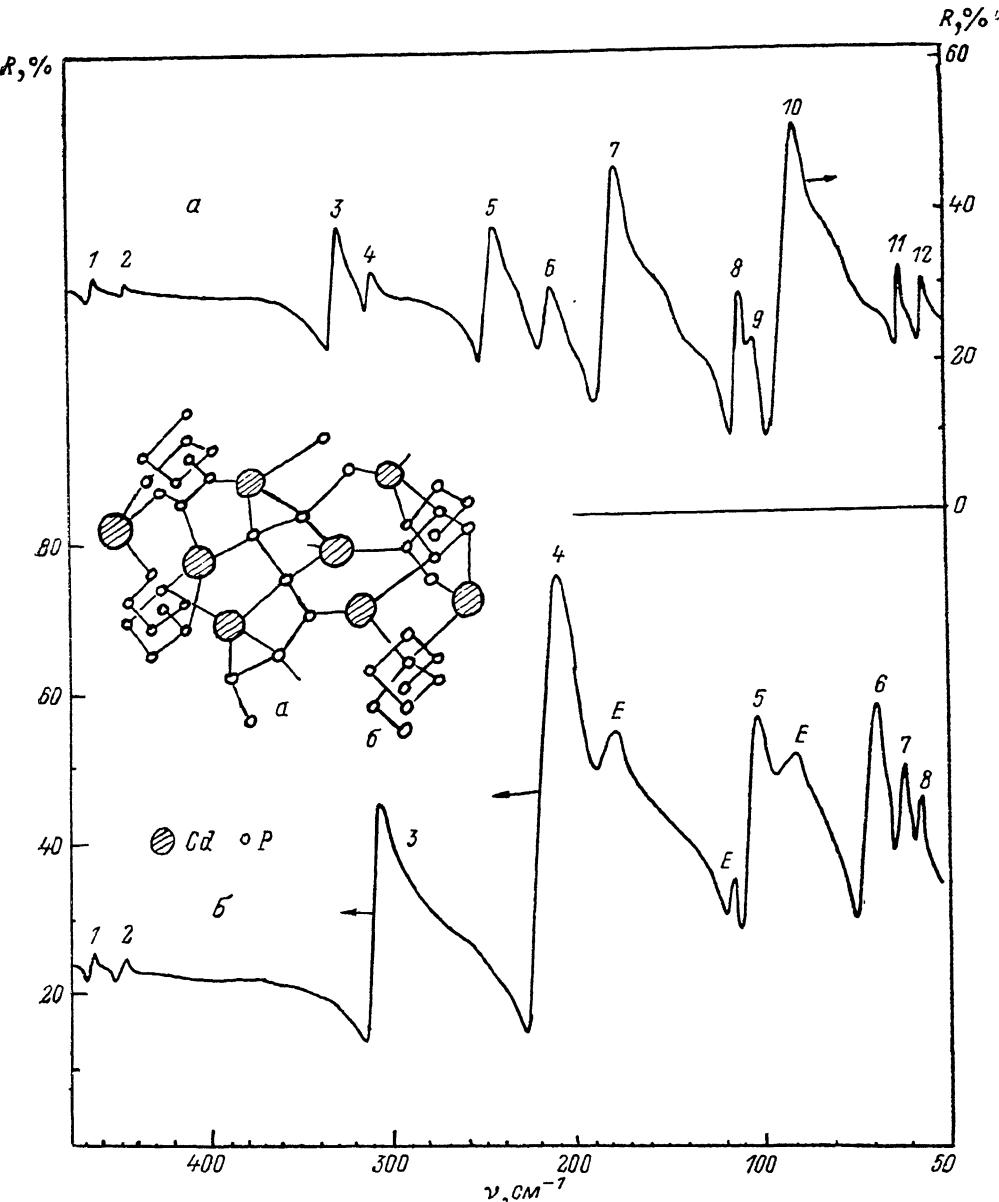


Рис. 1. Спектры отражения CdP_2 в поляризациях $E \perp C$ (а), $E \parallel C$ (б) и фрагмент кристаллической решетки.

$+18E$. Акустические фононы — A_2 и E . В инфракрасном отражении (поглощении) активны $17E$ и $8A_2$ в поляризациях $E \perp C$ и $E \parallel C$ соответственно. Фононы симметрий A_1 , B_1 , B_2 и E раман-активны.

В поляризации $E \parallel C$ в спектрах отражения (рис. 1, б) проявляются 8 фононов симметрии A_2 . Параметры фононов приведены в табл. 1. Полоса при 208.8 см^{-1} имеет наибольшую силу осциллятора, полосы при 180 и 90 см^{-1} проявляются в этой поляризации как запрещенные, т. е. это фононы симметрии E , возникающие в этой поляризации из-за неточной ориентации и не 100%-й поляризации света. (Степень поляризации в области 200 — 50 см^{-1} была ~ 85 — 90%).

Таблица 1
Параметры ИК активных фононов CdP₂

№ полосы	Поляризация E ⊥ C (E-фонон)				Поляризация E ∥ C (A ₂ -фонон)			
	v _{TO} , см ⁻¹	v _{LO} , см ⁻¹	f _i	Γ _i	v _{TO} , см ⁻¹	v _{LO} , см ⁻¹	f _i	Γ _i
1	466.2	466.7	0.014	0.008	469.7	470.4	0.015	0.009
2	449.5	449.8	0.010	0.007	450.1	450.3	0.010	0.009
3	331	333.5	0.120	0.020	308.6	313	0.186	0.013
4	311	311.2	0.040	0.008	208.8	228	1.069	0.021
5	248.9	252.3	0.210	0.033	102	112	1.176	0.012
6	216.9	217.9	0.066	0.020	69	74	0.192	0.045
7	182	190	0.600	0.036	61	64	0.052	0.020
8	115	117	0.200	0.015	56	59	0.05	0.011
9	109	111	Не рассчитаны					
10	93.5	96.3	0.680	0.031				
11	61.7	63.3	0.061	0.010				
12	57.5	58.8	0.053	0.009				

$$\epsilon_{\infty \perp} = 8.1$$

$$\epsilon_{0\perp} = \epsilon_{\infty \perp} + \sum_{i=1}^{12} f_i = 9.9$$

$$\epsilon_{\infty \parallel} = 7.7$$

$$\epsilon_{0\parallel} = \epsilon_{\infty \parallel} + \sum_{i=1}^8 f_i = 9.4$$

На рис. 2 (кривая а) приведены спектры КР в геометрии z [(y+x) z] y, где проявляются фононы симметрии E. Двукратно вырожденные E-фононы могут быть расщеплены вследствие дальнодействующих кулоновских сил на поперечные (TO) и продольные (LO) фононы. В этой геометрии обнаруживаются компоненты LO- и TO-фононов симметрии E. В геометрии y (zy) x проявляются LO-фононы симметрии E (кривая б), а в геометриях y (xy) x и y (zz) x — фононы симметрии A₁.

Таблица 2

Частоты фононов, активных в КР при 300 и 77 К, и их симметрия

300 К				77 К			
E (LO + TO)	E (LO)	B ₁	A ₁	E (LO + TO)	E	B ₁	A ₁
469 (LO)	469	469	469	472	472	472	472
464 (TO)	—	—	—	468	468	468	467
453	453	452	453	456	456	456	456
420	420	420	420	422	422	423	423
334	335	333	333	335	335	336	336
315 (LO)	315	312	—	318	318	318	318
311 (TO)	—	—	—	313	313	314	314
302	302	301	301	305	304	305	305
				302	302	301	301
—	248	—	241	249	248	—	—
120	121	—	—	122	121	—	—
106	106	—	—	107	107	—	—
96.5	96.6	—	—	98.4	98	—	—
93.6	93.3	93.2	93.3	94.6	95.2	94.7	94.7
90.3	90.3	—	—	91.7	91.9	—	—
80 (LO)	79.5	—	—	80.4	80.4	—	80.9
77.7 (TO)	—	—	—	78.4	78.5	79	—
76 (LO)	76.0	75.7	75.7	77	76.6	—	—
43.3	43.8	43.7	43.2	43.5	43.8	44.2	43.7

ноны симметрий B_1 и A_1 (кривые ν , ε). Во всех геометриях в КР обнаруживается группа линий в высокочастотной области — 420, 453 и 464 (TO), 469 (LO) (табл. 2). Эта группа линий отнесена к частотам давыдовского типа. В [4] высказано предположение, что квартеты могут быть двух типов. В одном из них 3 компоненты (A_1 , B_1 , E) активны в КР и 1 (E) — в ИК спектре, а в другом типе в ИК и КР спектрах разрешены по 2 компоненты — A_2E и B_2E соответственно. В работах [1–4] частоты колебаний в интервале 328–469 см^{-1} приписаны к давыдовским квартетам разного типа. Однако в указанных работах не приведены соображения и эксперименты, на основании которых эта интерпретация

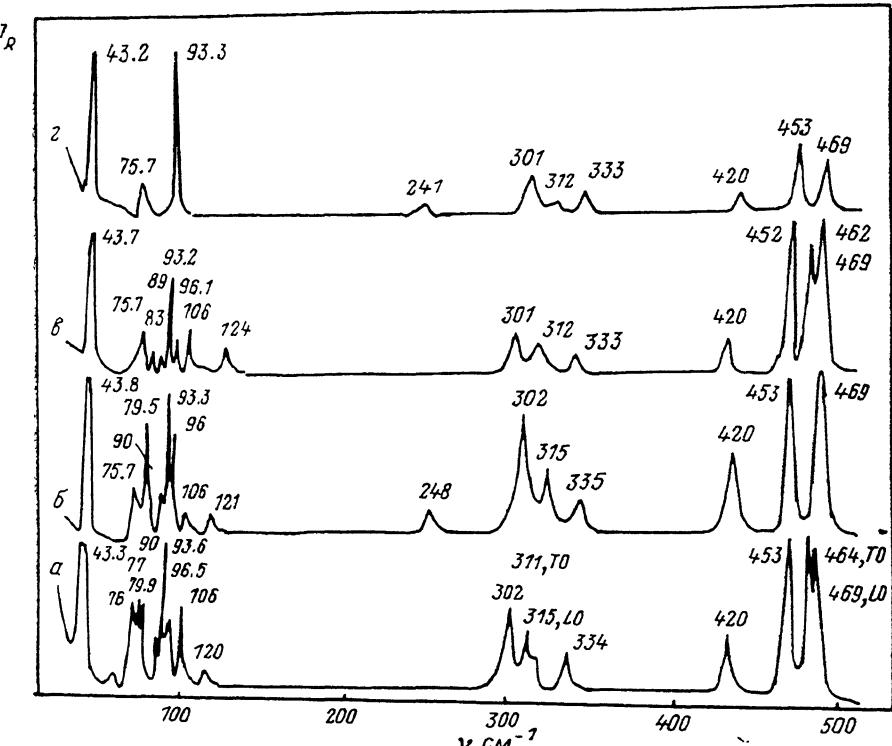


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (КР) CdP_2 при 300 К для геометрий $z[(y+x)z]$ $y \sim E$ (а), $y(zy)x \sim E$ (LO) (б), $y(xy)x \sim B_1$ (в), $y(zz)x \sim A_1$ (г).

тация проведена. Для большинства частот [1–4] как само расщепление, так и объяснение нашими результатами не подтверждаются. Наши результаты по CdP_2 коррелируют с результатами работы [8], полученными на ZnP_2 — I^8 . Спектры КР при 77 К показаны на рис. 3. Из сравнения данных при 300 и 77 К следует, что высокочастотные линии 420 (422), 453 (456), 464 (468) и 469 (472) см^{-1} (в скобках указаны частоты при 77 К) смещаются с понижением температуры в сторону больших энергий. Последнее означает, что изменяется энергия фона с понижением температуры, в силу того что изменяются параметры кристаллической решетки, т. е. уменьшается расстояние между атомами связи Р—Р.

Полосы 420 (300) и 422 см^{-1} (77 К) не расщеплены и не смешены ни в одной геометрии. Аналогичную закономерность обнаруживаем и для полос 453 (300) и 456 см^{-1} (77 К). При комнатной температуре в геометрии $y(zz)x \sim A_1$ наблюдается самая высокочастотная полоса 468 см^{-1} , а в геометрии B_1 присутствуют полосы 469 и 464 см^{-1} . Полоса 464 см^{-1} является более слабой по интенсивности по сравнению с полосой 469 см^{-1} . Полоса 464 см^{-1} имеет наибольшую интенсивность как E -компоненту TO -фона. Таким образом, при 300 К обнаруживаются одна линия (469 см^{-1}) в геометриях $y(zz)x \sim A_1$ (рис. 3, г) и $y(zy)x \sim E$ (б) и две линии (464 и 469 см^{-1}) — в геометриях $y(xy)x \sim B_1$ (в) и $z[(y+x)z] \times y \sim E$ (а). При понижении температуры до 77 К, кроме смещения линий

в высокочастотную область, происходит изменение спектров в геометриях y (zz) $x-A_1$ и y (xy) $x-E$. При 77 К во всех геометриях выделяются линии 467 и 472 см⁻¹, т. е. линия 467 см⁻¹ становится неполяризованной. Это возможно только вследствие изменения положения в пространстве некоторых молекул Р—Р, обусловливающих давыдовские квартеты. Таким образом, из рассмотренных линий 420, 456 и 467 (472) см⁻¹ только самые высокочастотные 467 (472) могут быть отнесены к частотам давыдовского типа с симметрией A_1E или A_1E, B_1 . В кристаллах ZnP₂ самые высокочастотные линии отнесены нами к группе квартетов A_1, B_1, E , как и в [1-4]. Эта интерпретация подтверждается измерениями спектров КР на твердых растворах состава Cd_{0.9}Zn_{0.1}P₂ и Cd_{0.8}Zn_{0.2}P₂, приведенных в сравнении со спектрами CdP₂ и ZnP₂ (рис. 4) при

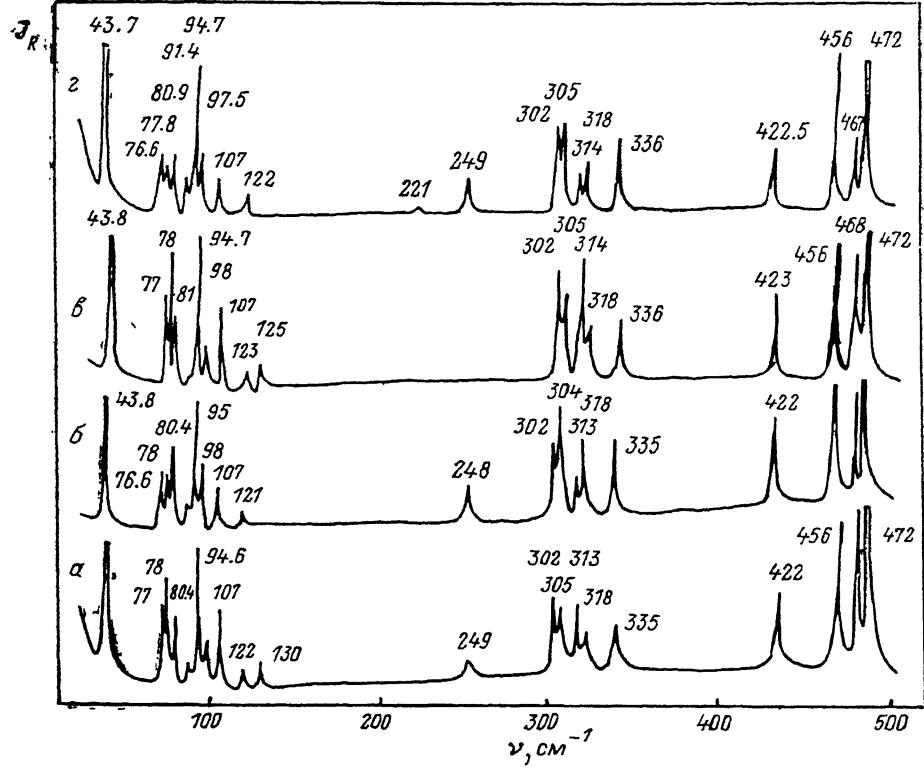


Рис. 3. Спектры КР CdP₂ при 77 К.

$\alpha-\sigma$ — то же, что и на рис. 2.

77 К в геометрии z [($y+x$) z] $y-E$ (α). Спектры твердых растворов наглядно иллюстрируют появление триплета уже при составах Cd_{0.9}Zn_{0.1}P₂. В спектрах твердых растворов наблюдается также изменение полосы 422 см⁻¹: она уменьшается по интенсивности по мере приближения к ZnP₂. Одновременно со стороны высоких частот появляется другая компонента при 428 см⁻¹, которая присутствует в ZnP₂ при 430 см⁻¹. Мы предполагаем, что такое изменение обусловлено трансформацией параметров молекулы в цепи Р—Р при переходе от CdP₂ к ZnP₂. На исследованных нами твердых растворах эту закономерность не удалось обнаружить на частотах 456 (CdP₂) и 464 см⁻¹ (ZnP₂), т. е. не удалось выделить ее в виде дублета. Эти полосы смещаются в сторону больших энергий на 8 см⁻¹. Полосы 422 в CdP₂ и 430 см⁻¹ имеют одинаковую природу. Полоса 456 в CdP₂ аналогична полосе 464 см⁻¹ в ZnP₂.

Высокочастотные линии в ИК отражении в поляризациях $E \parallel C$ (A_2) и $E \perp C$ (E) проявляются при 470.4 (LO) и 466.7 (LO) соответственно. Расщепление этих линий равно 3.7 см⁻¹. Расщепление линий 449.8 (E) и 450.3 (A_2) практически равно нулю (с учетом ошибки эксперимента), т. е. эта мода, так же как и в КР, не расщеплена (не поляризована). Компоненту B_2 в CdP₂ мы не

выделили. Согласно имеющимся в [1-7] и полученным нами результатам, можно сделать предположение, что полосы 470.4 (A_2) и 466.7 (E и B_2) составляют квартет типа E , A_2 и B_2 , обусловленный колебаниями Р—Р.

В более низкоэнергетической области при 300 К наблюдаются полосы 301, 312 и 333 cm^{-1} (рис. 2), которые имеют разные зависимости частот и поляризаций от температуры. Полоса 333 cm^{-1} (300 К) при понижении температуры до 77 К смещается на 3 cm^{-1} в сторону больших частот, при этом она уменьшается по полуширине и не расщепляется. При 300 К полоса 312 cm^{-1} обнаруживается в геометрии A_1B_1 , в геометрии $E\parallel(LO)$ — 315 cm^{-1} , а в геометрии $z\parallel(y+x) z$ $y-E$ наблюдается слабая дублетность, обусловленная TO (311)-

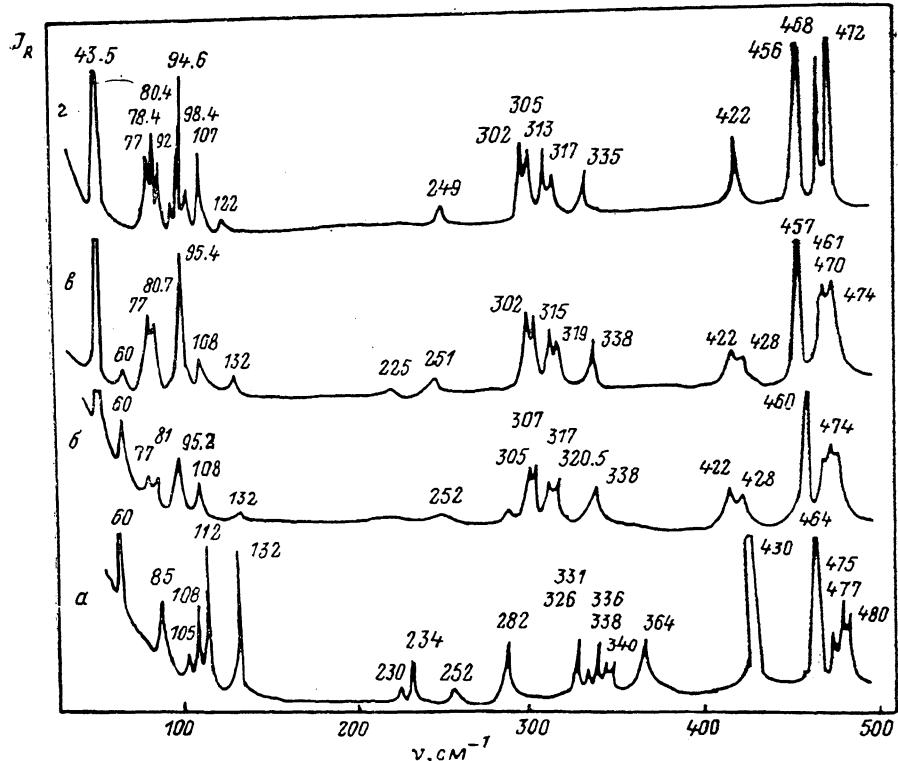


Рис. 4. Спектры KP ZnP_2 (a), CdP_2 (e) и твердых растворов $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{P}_2$ (б), $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_2$ (б) при 77 К в геометрии y (zy) $x \sim E$ (a, б).

и LO (315)-фононами. Понижение температуры до 77 К приводит к тому, что в поляризации E (LO и TO) проявляются частоты 318 и 313 cm^{-1} соответственно. В ориентации y (zy) $x-E$ (рис. 4, б) наблюдается также дублет при 313 и 318 cm^{-1} , причем интенсивность этих полос имеет обратную зависимость (318 сильнее, чем 313 cm^{-1}). В ориентации y (xy) $x-B_1$ (б) проявляются сильный пик при 314 и более слабый пик при 318 cm^{-1} , а в геометрии A_1 — слабый пик при 314 и более сильный пик при 318 cm^{-1} . Таким образом, четкое проявление поляризационных зависимостей при 300 К и их исчезновение (ослабление) при 77 К также однозначно свидетельствуют о том, что эти полосы относятся к частотам типа давыдовских 315 (E), 312 (B_1A_1) при 300 К и 318 (E), 314 (A_1) при 77 К. Эти полосы мы приписываем квартетам E , A_2 , B_1 , так как они в CdP_2 проявляются более интенсивно в B_1 и E (такая комбинация термов невероятна), а в ZnP_2 в этой области обнаруживается триплет (рис. 4).

Полосы 301 и 302 cm^{-1} наблюдаются при 300 К соответственно в геометриях B_1 (A_1) и E . При температуре 77 К полоса 302 наиболее интенсивна в поляризациях B_1 и A_1 , а 304 cm^{-1} — в E и A_1 . Поляризационные зависимости этих пиков при 77 К также слабо проявляются, что, как и в предыдущих случаях, объясняется изменением (смещением) молекул Р—Р в пространстве элементар-

ной ячейки. Последнее нарушает строгие поляризационные зависимости спектров КР. В твердых растворах эта группа пиков так же дублетна, как и в ZnP_2 . В области частот $\gamma < 300 \text{ см}^{-1}$ в CdP_2 обнаруживается полоса 249 см^{-1} в поляризациях A_1 и E , y (zz) x (рис. 4, 2), y (zy) x . В ZnP_2 также проявляется полоса при 252 см^{-1} . Не исключена возможность того, что в ZnP_2 полоса 282 будет соответствовать полосе 249 см^{-1} в CdP_2 , так как они имеют почти одинаковую величину смещения $\Delta\nu$ ($282 - 249 = 33$ и $364 - 335 = 29 \text{ см}^{-1}$).

В области частот $130 - 40 \text{ см}^{-1}$ в CdP_2 наблюдается группа линий, имеющих следующую особенность: при 300 K наиболее интенсивна линия 93.3 см^{-1} в геометрии A_1 , в остальных ориентациях (B_1 , E и E') она выделяется в виде триплета 90.3 , 93.3 и 96.6 см^{-1} . При понижении температуры до 77 K в геометрии A_1 эта полоса также выделяется в виде триплета 91.4 , 94.7 и 97.5 см^{-1} . Примерно аналогичная особенность наблюдается и для линии 75.7 см^{-1} (A_1) при 300 K . При 77 K во всех ориентациях проявляется триплет 77.0 , 78.5 и 80.4 см^{-1} . Эта группа линий $75 - 130 \text{ см}^{-1}$, вероятнее всего, обусловлена колебаниями молекул $Cd - P$. Тогда на некоторых линиях этой группы могут сказываться изменения координации молекул $P - P$ в пространстве при понижении температуры от 300 до 77 K . Действительно, такое наблюдается в геометрии A_1 для триплетов 77.0 , 78.5 и 80.4 ; 91.4 , 94.7 и 97.5 см^{-1} (рис. 3, 4). В спектрах КР твердых растворов (рис. 4) обнаружено следующее: самая длинноволновая полоса 43.5 см^{-1} в CdP_2 уменьшается по интенсивности в твердых растворах, одновременно с увеличением компоненты Zn в твердых растворах возникает полоса при 60 см^{-1} , которая является аналогом полосы 43.5 см^{-1} в CdP_2 . Мы полагаем, что фонон 43.5 см^{-1} обусловлен колебанием атомов Cd , а фонон 60 см^{-1} — атомов Zn в решетках CdP_2 и ZnP_2 соответственно. При переходе от CdP_2 к ZnP_2 малоэнергетический триплет (77 , 78.4 и 80.4 см^{-1}) преобразуется в дублет уже при составах $Cd_{0.9}Zn_{0.1}P_2$, который почти исчезает для состава $Cd_{0.8}Zn_{0.2}P_2$. В чистых кристаллах в этой области наблюдается полоса при 85 см^{-1} , которая и является аналогом длинноволнового триплета в CdP_2 . Эта полоса, так же как и сами высокочастотные колебания (475 , 477 и 480 см^{-1} в ZnP_2), свидетельствует о том, что в кристаллах ZnP_2 расположение атомов $Zn - P$, $P - P$ имеет некоторые отличия в пространстве элементарной ячейки по сравнению с расположением атомов $Cd - P$ и $P - P$ в CdP_2 . Высокочастотный триплет (92 , 94.6 и 98.4 см^{-1}) в CdP_2 в твердых растворах не расщепляется,

Таблица 3

Отношение частот $ZnP_2(D_4^8)$ к частотам фононов в CdP_2 , обнаруженных в КР и ИК отражении (для КР рассмотрены фононы симметрии E), и их объяснение

Данные КР			Данные ИК отражения		
частоты E -Фононов	отношение частот	молекулы, ответ- ственные за моды	частоты A_1 - и E -Фононов	отношение частот	молекулы, ответ- ственные за моды
480/472	1.02 D	$P - P$	475/466.2 (E)	1.02 D	
464/456	1.02		457/449.5 (E)	1.02	
430/422	1.02		480/469.7 (A_2)	1.02 D	
364/335	1.08		362/331 (E)	1.09	
340/317	1.07 D		341/311 (E)	1.09	$P - P$
338/313	1.07 D		337/308.6 (A_2)	1.09	
331/305	1.08 D		281/248.9 (E)	1.13	
326/302	1.08 D				
282/249	1.13	$Cd - P$	248/208.8 (A_2)	—	$Zn - P$
			248/216.9 (...)	1.15	
132/107	1.23		225/182 (...)	1.23	
112/98.4	1.13		154/102	1.51	
108/94.6	1.14		121.8/69	1.76	
105/92	1.14	$Zn - P$	90.9/61	1.49	Cd, Zn
85/78.4	1.08				
60/43.5	1.37	$P - P$			
		Cd, Zn			

а в ZnP_2 проявляется в виде 3 пиков — 105, 108 и 112 см^{-1} , распределения интенсивностей в ZnP_2 и CdP_2 различаются. Полоса 107 в CdP_2 является аналогом полосы 132 в ZnP_2 .

В табл. 3 приведено отношение частот фононов ZnP_2 к частотам фононов CdP_2 при 300 К, обнаруженных в КР (симметрия E) и в ИК отражении (симметрии A_2 и E). Данные КР приведены только для симметрии E , так как для других фононов зависимости для близких частот аналогичны. Результаты ИК отражения сопоставлены для тех частот, подобие которых удалось обнаружить. Из табл. 3 следует, что частоты можно разделить на 3 группы (a — c). Отношение частот ZnP_2 к частотам CdP_2 равно: $a = 1.02$ — 1.09 , $b = 1.13$ — 1.19 , $c = 1.23$ — 1.76 . Для группы a отношение частот наименьшее, т. е. замена атомов Zn атомом Cd практически не изменяет частоту колебаний. Эти частоты мы считаем обусловленными связями P—P. При этом те колебания, между которыми существуют резонансные взаимодействия, относятся к давыдовским (в табл. 3 обозначены D). Группа b обусловлена колебаниями молекул Cd—P (или Zn—P), а группа c , которая наиболее сильно изменяется (1.23—1.76), — колебаниями атомов.

Таким образом, спектры КР, ИК отражения при разных температурах в сочетании со спектрами твердых растворов позволили расшифровать колебательные спектры, идентифицировать давыдовские квартеты и обнаружить различия колебательных спектров в изоморфных кристаллах ZnP_2 и CdP_2 .

Список литературы

- [1] Горбань И. С., Горыня В. А., Луговой В. И., Маковецкая А. П. // ФТТ. 1975. Т. 17. В. 6. С. 1638—1641.
- [2] Артамонов В. В., Бережинский Л. И., Валах М. Я., Горбань И. С., Луговой В. И., Тычина И. И. // ФТТ. 1976. Т. 18. В. 5. С. 1418—1420.
- [3] Gorban I. S., Gorinya V. A., Dashkovskaya A. A., Lugovoi V. I., Makovetsky A. P., Tichina I. I. // Phys. St. Sol. (b). 1978. V. 86. N 5. P. 419—428.
- [4] 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—894.
- [5] Сырбу Н. Н. // Получение и исследование новых материалов полупроводниковой техники. Кишинев, 1980. С. 51—66.
- [6] Сырбу Н. Н. Оптоэлектронные свойства соединений группы A^2B^6 . Кишинев, 1983. 155 с.
- [7] Sobotta H., Neumann H., Syrbu N. N., Riede V. // Phys. St. Sol. (b). 1984. V. 125. N 11. P. K17—K20.
- [8] Кузьминов Е. Г., Андреев А. А., Смоляренко Э. М., Шелег А. У. // ФТТ. 1979. Т. 21. В. 7. С. 2128—2131.

Кишиневский
политехнический институт
им. С. Лазо

Получена 14.05.1990
Принята к печати 22.05.1990