

РАССЕЯНИЕ СВЕТА ОПТИЧЕСКИМИ ФОНОНАМИ В ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛАХ ZnP_2

Сырбу Н. Н., Львин В. Э.

Исследовано комбинационное рассеяние света оптическими фононами в кристаллах $ZnP_2-D_4^3$ при 300 и 77 К. Определены частоты и симметрия фононов. Определены частоты TO -фононов симметрии E и A_2 по ИК спектрам пропускания в области $500-200\text{ см}^{-1}$. Показано, что понижение температуры до 77 К приводит к изменению поляризационных зависимостей спектров КР. Эти изменения объяснены изменением позиционных положений Р-молекул в элементарной ячейке дифосфида цинка. Определены давидовские мультиплеты в спектрах рамановского рассеяния. Показано, что в спектрах рассеяния проявляются дублеты типа A_1E и триплеты типа A_1B_1E .

В кристаллах дифосфида цинка обнаружены последовательность фазовых переходов (дьявольская лестница), инвариный эффект, гистерезис диэлектрических и оптических свойств и др. [1-3]. Эти особенности связаны с колебательными свойствами кристаллической решетки.

В ZnP_2 известны исследования спектров комбинационного рассеяния и ИК отражения в области однофононных резонансов, проведенные при 300 К, из которых определены частоты фононов в центре зоны Бриллюэна [3-10]. Спектры КР представляют собой узкие линии, расположенные в интервале $50-500\text{ см}^{-1}$. В работах [4-7] указано, что могут существовать давидовские квартеты двух типов — A_1B_1E или A_2B_2E и выделены частоты, которые относятся к этим типам квартетов или к типам A_1E и B_2E . Однако измерения на тройном рамановском спектрометре [8] не подтвердили результатов работ [4-7].

Нами проведены исследования спектров КР кристаллов $ZnP_2-D_4^3$ при 300 и 77 К в различных геометриях, выделены фононы A_1 , E , B_1 , B_2 и измерены ИК спектры поглощения в области $500-200\text{ см}^{-1}$, определены TO -фононы симметрии E и A_2 . Наши результаты являются более подробными и содержат новую информацию о параметрах фононов, в том числе и о давидовских мультиплетах.

Спектры КР измерены на спектрометре ДФС-32 с регистрацией спектров в режиме счета фотонов. Рассеяние возбуждалось гелий-неоновым лазером ($\lambda=6328\text{ \AA}$) в вакуумном криостате. Инфракрасные спектры измерены на спектрометрах Spexord M-80. Кристаллы для измерений были получены из газовой фазы, для КР использованы тетрагональные призмы $3\times 3\times 10\text{ мм}$. В области $500-200\text{ см}^{-1}$ измерения пропускания проведены на шлифованных и полированных образцах толщиной 80 мкм. Для того чтобы наглядно выделить компоненты давидовских квартетов, измерения проводились при «строгой» ориентации возбуждающего и рассеянного излучения. При понижении температуры от 300 до 77 К линии сужаются.

Кристаллы дифосфида цинка тетрагональной модификации имеют структуру, описываемую пространственной группой $D_4^3 (D_4^3)$. В элементарную ячейку укладывается 8 формульных единиц, т. е. 24 атома, и число фононных ветвей в общем случае равно 72. В центре зоны Бриллюэна колебания решетки соответствуют следующим неприводимым представлениям: $9A_1+9B_1+9A_2+9B_2$ и $18E$. Оптические Γ -фононы соответствуют представлениям A_1 , B_1 , B_2 и E ,

которые активны в КР, акустические фононы — представлениями A_2 и E . В ИК спектрах активны фононы симметрии $8A_2$ и $17E$.

Особенностью кристаллической структуры $ZnP_2-D_4^h$ является то, что атомы фосфора образуют связи $Zn-P$ и $P-P$. Элементарная ячейка образуется однотипными по структуре слоями, каждый из которых содержит по-разному ориентированные цепочки из 4-х атомов. Резонансное взаимодействие между молекулами разных слоев элементарной ячейки приводит к расщеплению колебательных частот — давидовское расщепление соответствующих колебательных термов. В резонансном взаимодействии участвуют 4 молекулы (4 слоя

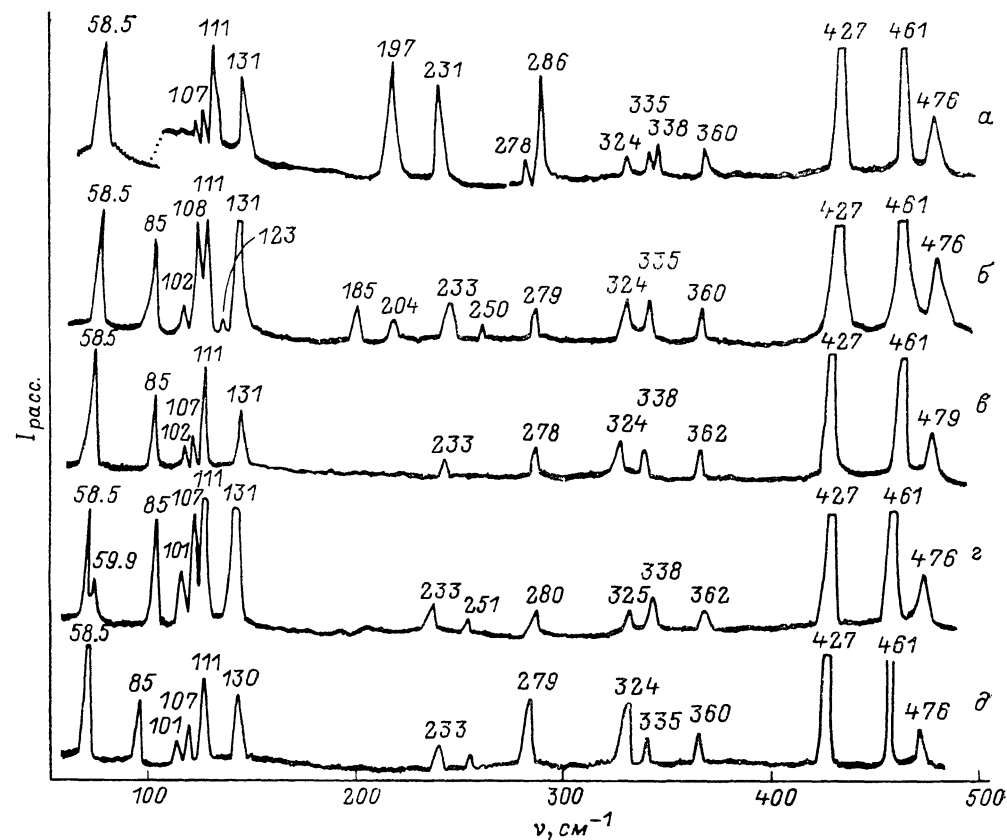


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния (КР) ZnP_2 при 300 К.

Геометрия: а — $z(yx)z$, б — $\bar{x}(\bar{y}z) \bar{y}$, в — $\bar{y}(z\bar{y}) \bar{x}$, г — $z[(x+y)z] \bar{y}$, д — $z(yx)z$, е — $\bar{x}(z\bar{y}) \bar{y}$.

в элементарной ячейке), следовательно, должны появиться квартеты. При обсуждении колебательных спектров дифосфида цинка в данной работе использованы обозначения термов, приведенные в работах [4-7].

Комбинационное рассеяние при 300 К в различных геометриях представлено на рис. 1. На рисунке указаны частоты всех обнаруженных линий, однако те линии, которые наиболее интенсивны, мы считаем разрешенными в данной геометрии. В геометрии $\bar{y}(zz) \bar{x}$ при 300 К обнаружены линии 476, 461, 427, 360, 335, 324, 279, 111 и 58.5 см^{-1} (рис. 1). Эти полосы обусловлены колебательными модами симметрии A_1 . Понижение температуры до 77 К приводит к сужению линий и появлению новых полос (рис. 2). В табл. 1 приведены частоты колебательных мод различной симметрии, активных в указанных геометриях при 77 К. Поскольку в каждой геометрии (рис. 1 и 2) обнаруживается много линий, в табл. 1 приведены наиболее интенсивные линии, разрешенные в указанных геометриях. Наибольшее затруднение в таком анализе вызвано определением фононов симметрии B_2 . В геометрии $z(yx)z$ при 300 К обнаружены линии 476, 461, 427, 360, 286, 230, 197, 111 и 58.5 см^{-1} , обусловленные фоно-

нами симметрии B_2 . Остальные линии, например линия 131 см^{-1} , не отнесены к симметрии B_2 , так как эта полоса в этой геометрии слабее, чем в геометрии B_1 или E . Таким же образом полоса 107 см^{-1} , мы считаем, разрешена в геометрии $z [(x+y) z] y$ как фонон E , а в геометрии $z (yx) z$ обнаруживается как запрещенная линия. Такой подход применен для всех остальных частот в других геометриях. При этом мы ориентировались на теоретико-групповой анализ, который для каждой геометрии определяет число активных фононов.

При комнатной температуре имеет место слабое расщепление высокочастотных полос A_1 (476 см^{-1}), B_1 (476 см^{-1}) и E (476 см^{-1}) — $z [(x+y) z] y$ и E

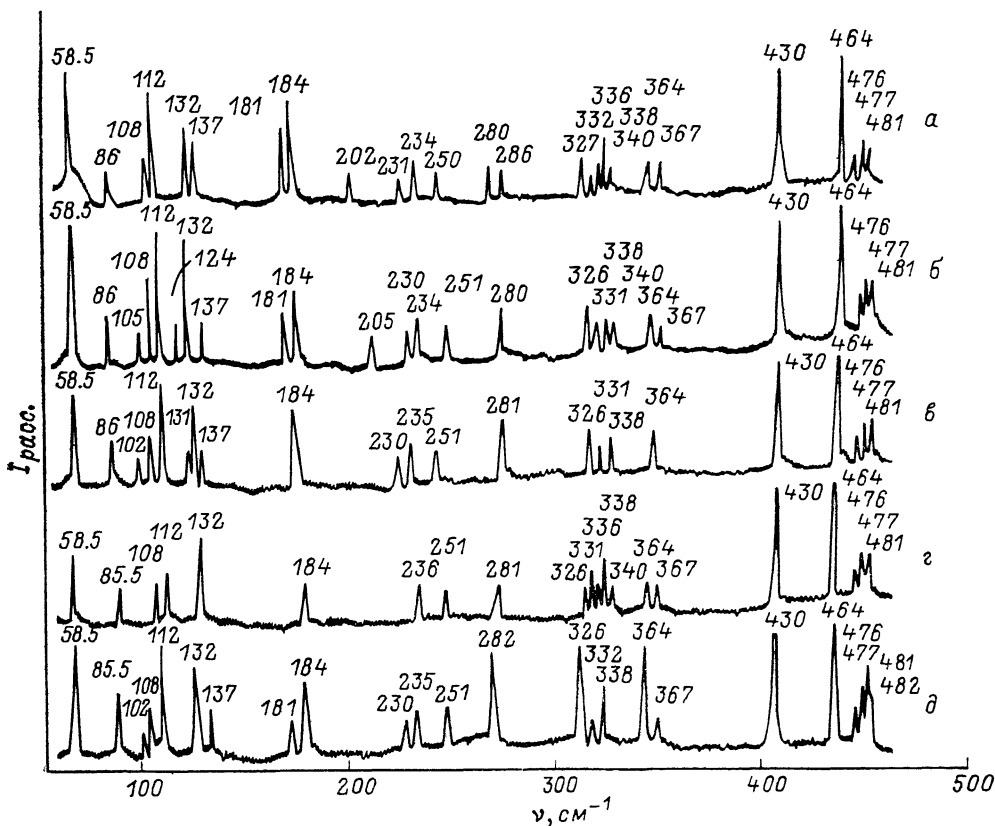


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (КР) ZnP_2 при 77 К.

Геометрия: а — $z(yx)z$, б — $x(yz)y$, в — $zyx)x$, г — $z[(x+y)z]y$, д — $x(zx)z$.

(479 см^{-1}) в геометрии $\tilde{y}(z\tilde{y})\tilde{x}$. При понижении температуры до 77 К происходит уменьшение интенсивности рассеянного света и полуширины линий. В рамановском рассеянии кристаллов CdP_2 [11] также обнаруживаются колебательные моды — аналоги обсуждаемым модам в ZnP_2 . Кристаллы ZnP_2 и CdP_2 изоморфны. В CdP_2 полосы 301, 312, 469 поляризованы при 300 К, расщепляются при 77 К и обладают слабой поляризацией. Высокочастотная полоса 469 см^{-1} при понижении температуры до 77 К обнаруживается в виде дублета 467—472 см^{-1} . В кристаллах ZnP_2 при измерении поляризации рассеяния оказалось, что линии (476—477, 369—360, 335—338, 324—325 см^{-1}) при 77 и 300 К не являются строго поляризованными, как это наблюдалось в CdP_2 при 300 К. Исследования поляризационных зависимостей КР в CdP_2 показали, что названные полосы, поляризованные при 300 К и не полностью поляризованные при 77 К, могут быть объяснены изменением ориентации молекул, ответственных за эти колебания в кристаллической решетке. Такими молекулами являются P—P-молекулы в фосфорной спиральной цепи слоев CdP_2 [12].

Частоты и симметрия наиболее интенсивных фононных мод, обнаруженных в ZnP_2 при 77 К

$\tilde{\nu}(zz)\bar{i}$	$z (x+y)z y$	$\tilde{\nu}(z\bar{y})\bar{i}$	$\bar{i}(\bar{y}\bar{i})\bar{y}$	$z(yx)z$	
νA	17 E	17 E	νB_1	$B + B_2$	νB_2
481	481.0	481.0	478	478, 476	476
464	464	464	464	464	464
430	430	430	430	430	430
	367	367	367		
364	364	364			
	340				
338	338		338	338	
	336			336	336
	331	331			
326	326				
				286	286
281	281	281			
	251	251			
	234			234	
		230			
	184	184		202	202
				182	182
		137		137	137
	132	132	132	132	
		131			
				128	128
112	112	112	112	112	
	108	108	108		
		105			
	85.3	85.5		85.5	
58.5	58.5	58.5	58.5	58.5	

Самая высокочастотная полоса $476\text{--}479\text{ см}^{-1}$ в ZnP_2 при 77 К во всех геометриях обнаруживается в виде триплета $481, 478$ и 476 см^{-1} , который соответствует фононам E, A_1 и B_1 (табл. 1, 2). В геометрии $\tilde{\nu}(zz)\bar{x}$ к этим полосам добавляется слабое плечо 482 см^{-1} , природа которого не ясна. Отсутствие поляризационных зависимостей этих линий при 77 К, так же как и в CdP_2 , объясняется изменением положения P—P-молекул в фосфорной спиральной цепи слоев ZnP_2 . Это подтверждает неэквивалентность расположения P—P-атомов в спирали атомных слоев и показывает, что это расщепление может быть отнесено к давидовским квартетам. Одновременно можно отметить, что изменения в CdP_2 и ZnP_2 отличаются. В CdP_2 можно предположить, что температурные смещения P—P-атомов в кристаллической решетке приводят к позиционной симметрии, близкой к моноклинной C_{2h}^2 . В $\text{ZnP}_2\text{--}D_4^8$ эти изменения не столь значительны. К колебательным P—P-модам мы относим и частоты KP 430 и 464 см^{-1} , однако за эти частоты ответственны P—P-молекулы, которые не меняют свою координацию в элементарной ячейке при изменении температуры, и в силу этого полосы являются вырожденными (рис. 3). При изменении температуры до 77 К полосы 430 и 464 см^{-1} во всех геометриях совпадают и тем самым подтверждают результаты работы [8], а также свидетельствуют о том, что эти полосы не могут быть отнесены к давидовским квартетам. Низкотемпературные спектры показывают, что в ZnP_2 имеются колебательные моды, которые расщеплены на малую величину $\sim 1\text{--}5\text{ см}^{-1}$, т. е. на 1.5 % от основной частоты. Колебательные линии спектров расщеплены на триплеты и дублеты (табл. 2). Одновременно с этим имеются линии, которые не расщеплены — полосы $461, 427\text{ см}^{-1}$ и др. Подобная зависимость колебательных мод от температуры позволяет более надежно установить линии, относящиеся к давидовским мультиплетам. В более низкочастотной области при 300 К наблюдаются полосы 360 ,

(B_1), 360 (A_1) и 360 (E), которые являются поляризованными при комнатной температуре. При понижении температуры до 77 К происходит резкое увеличение интенсивности полосы 364 см^{-1} в геометрии $\bar{y} (zz) \bar{x}$, т. е. «возгорание» частоты фонона A_1 . Одновременно с этим проявляется и частота 367 см^{-1} , т. е. фонon симметрии E . В геометрии $\bar{y} (\bar{x}\bar{y}) \bar{x}$ при 77 К обнаруживаются две полосы: 363 и 367 см^{-1} , так же как и в геометрии $z [(x+y) z] y-E$, однако во второй геометрии, т. е. E , фонon 367 см^{-1} имеет меньшую интенсивность, чем полоса 364 см^{-1} . Таким образом, при 77 К для этих полос вновь обнаруживается особенность — присутствие частот хотя и разной интенсивности, но во всех геометриях. Только в геометрии $\bar{y} (zz) \bar{x}$ слабо проявляется частота 367 см^{-1} по отношению к 364 см^{-1} . Все это свидетельствует о том, что эти полосы также обусловлены Р—Р-колебаниями. Пространственная ориентация молекул, ответ-

Т а б л и ц а 2

Давыдовские мультиплеты в рамановских колебательных спектрах кристаллов $\text{ZnP}_2-D_4^8$

300 К		77 К		
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Симметрия
$A_1 (476) B_2, B_1$	3	476	2	} A_1, B_1, E
$E (479)$		478		
$360 A_1, E, B_1, B_1+B_2$		481	3	
$335, B_1, A_1$	3	364	3	A_1, E
		367		
$338 E$	3	336	2	$A_1 B_1 E$
		338		
324	3	340	2	$A_1 B_1 E$
		326		
$131 E, B_1$	5	331	5	} $A_1 E$
		131		
		132		
102	6	137	1	} E
		105		
		108		
107	6	105	3	} B_1
101	6	108	4	
		112	4	

ственных за эти колебания при 77 К, несколько изменена по отношению к ориентации при 300 К. Это и обуславливает присутствие этих пиков во всех поляризациях и подтверждает, что они являются давидовскими дублетами. Таким образом, эти полосы являются дублетами типа A_1, E или триплетами типа A_1, B_1, E , учитывая, что в геометрии $\bar{y} (\bar{x}, \bar{y}) \bar{x}$ полоса 364 является также более интенсивной, чем в $z [(x+y) z] y$, а частоты фононов A_1 и B_1 совпадают и при 300 К.

В более низкоэнергетической области при 300 К (рис. 1) обнаруживаются полосы 335 (A_1), 335 (B_1) и 338 см^{-1} (E). Полосы имеют примерно одинаковую интенсивность при 300 К и иное распределение интенсивности при 77 К. При температуре жидкого азота в геометрии $z [(x+y) z] y$ — три колебательные моды: 336, 338 и 340 см^{-1} . Первая мода имеет слабую интенсивность в E -компоненте (рис. 4), вторая мода имеет большую интенсивность в A_1 -компоненте и третья линия (340 см^{-1}) имеет большую интенсивность в E -компоненте по отношению к другим компонентам. Эта группа колебательных мод обусловлена колебаниями атомов фосфора (Р—Р) и отнесена к давидовскому триплету типа E, B_1, A_1 . Особенностью низкотемпературных спектров является то, что в геометрии $z [(x+y) z] y$ кроме фонона 340 см^{-1} симметрии E проявляется фонon 338 см^{-1} симметрии A_1 , имеющий в этой запрещенной геометрии большую интенсивность. В геометрии $\bar{x} (\bar{y}\bar{x}) \bar{y}$ наряду с фононом 338 см^{-1} симметрии B_1 обнаруживается фонon 340 см^{-1} симметрии E , который в этой геометрии

запрещен. Эти особенности обусловлены изменением ориентации P—P-молекул в решетке дифосфида цинка. Линии 324 (A_1), 324 (B_1) и 324 (E), обнаруживаемые при 300 К, также перестраиваются при 77 К. Наиболее ярко выра-

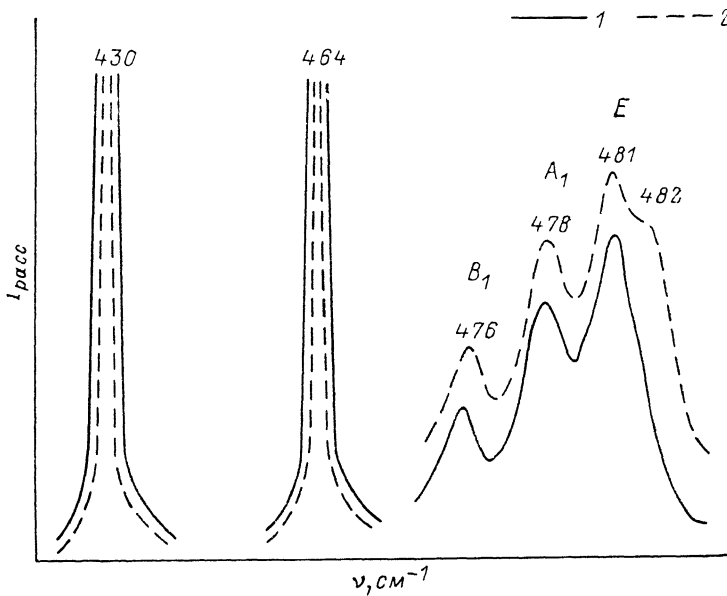


Рис. 3. Фрагмент спектров КР в области высокочастотных линий колебания ZnP_2 . Геометрия: 1 — $z(yx)z$, 2 — $z[(x+y)z]y$.

жены колебательные моды 326 см^{-1} в геометрии A_1 и 331 см^{-1} в геометрии E (рис. 4). Полоса 326 см^{-1} проявляется в геометрии $z[(x+y)z]y$ и имеет большую интенсивность, чем разрешенная при 300 К полоса 324 см^{-1} симметрии E .

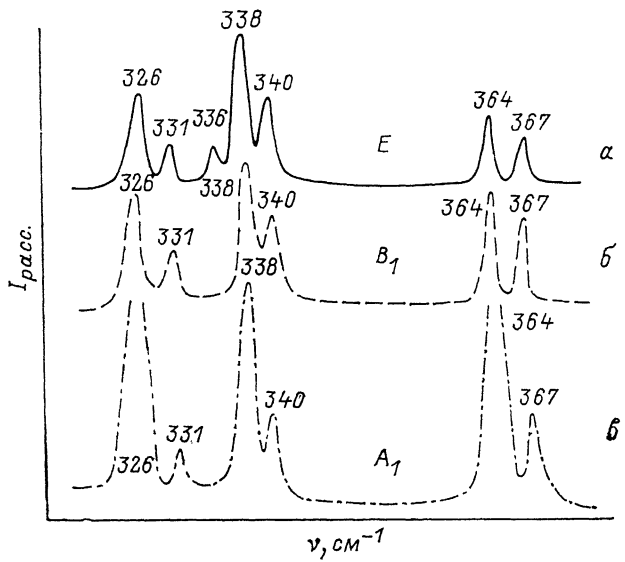


Рис. 4. Фрагмент спектров КР в области низкочастотных линий колебаний ZnP_2 при 77 К. Геометрия: α — $z[(x+y)z]y$, β — $\bar{x}(\bar{y}\bar{x})\bar{y}$, γ — $\bar{y}(z\bar{z})\bar{x}$.

Это изменение поляризационных зависимостей подтверждает перестройку молекул решетки дифосфида цинка. Таким образом, эта группа колебательных мод также может быть отнесена к давидовским дублетам типа E и A_1 . Полосы КР в интервале частот $286\text{—}182\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, 2 и табл. 1) не имеют ярко выраженного дублетного характера, полосы с понижением температуры сужаются,

но не расщепляются. В интервале $58-137 \text{ см}^{-1}$ также наблюдается группа линий. Эту группу линий мы приписываем колебаниям атомов $\text{Zn}-\text{P}$. При 300 K обнаруживается линия 131 см^{-1} , которая при 77 K расщепляется на три компоненты: 131 , 132 и 137 см^{-1} , линия 132 разрешена в B_1 , $137 - B_1 + B_2$, а 131 см^{-1} присутствует только в E -компоненте. Структура спектров наглядно свидетельствует о триплетном характере линий, а поляризационные зависимости — о принадлежности этих колебательных мод к триплету типа A_1, B_1, E . В низкочастотной области при комнатной температуре обнаруживается группа колебательных мод 101 , 107 и 111 см^{-1} при 300 K . Понижение температуры слабо влияет на эти линии, при 77 K они обнаруживаются при 105 , 108 и 112 см^{-1} . Эти колебательные моды отнесены к давидовскому триплету типа A_1, B_1, E . Колебательные моды 58.5 и 85 см^{-1} с понижением температуры практически не изменяются. Таким образом, температурные зависимости рамановских спектров свидетельствуют о том, что колебательные моды в однофононной области ZnP_2 разделяются на дублеты симметрии A_1, E и триплеты типа A_1, B_1, E . На рис. 5 представлены фрагменты в низкочастотной области спектров рамановского рассеяния ZnP_2 (а) и CdP_2 (б) в геометрии E при 77 K . Из спектров рис. 5, а также результатов рамановского рассеяния твердых раст-

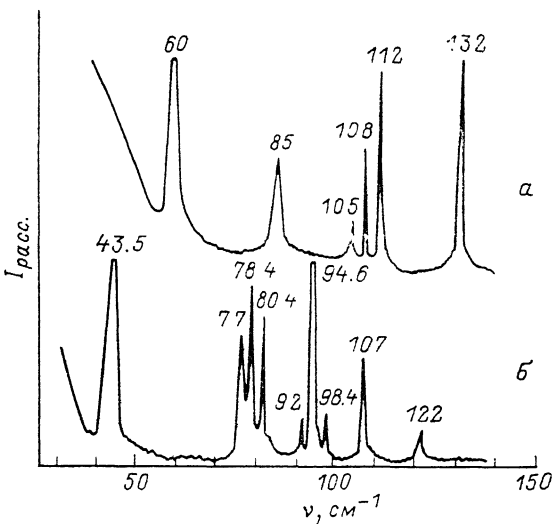


Рис. 5. Фрагменты спектров КР при 77 K в низкочастотной области $\text{ZnP}_2 - D_4^2$ (а) и CdP_2 (б). Геометрия γ (zy) x .

воров $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_2$ и $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{P}_2$ [12] видно различие давидовских мультиплетов в этих кристаллах. Мультиплет 77 , 78.4 и 80.4 см^{-1} симметрии A_1, B_1, E в CdP_2 при переходе к ZnP_2 исчезает полностью. В этой области частот в ZnP_2 проявляется колебательная мода 85 см^{-1} . Триплет 92 , 94.6 и 98.4 см^{-1} в CdP_2 переходит в триплет 105 , 108 и 112 см^{-1} в ZnP_2 , сохраняя и тип симметрии A_1, B_1, E . Таким образом, рамановское рассеяние в кристаллах $\text{ZnP}_2 - D_4^8$ отличается от рассеяния CdP_2 не только основными колебательными модами, а и тем, что самые высокочастотные моды в ZnP_2 принадлежат к триплету типа A_1, B_1, E , а в CdP_2 — к дублету A_1, E . В ZnP_2 давидовский триплет 77 , 78.4 , 80.4 см^{-1} отсутствует.

Спектры отражения в области однофононных резонансов исследованы в [9-11], при этом обнаружено 16 фононов в области $500-50 \text{ см}^{-1}$ в поляризации $E \parallel c$, т. е. симметрии E , и 8 фононов симметрии A_2 в поляризации $E \perp c$. ИК активные колебательные моды проявляются как поперечные (TO -) и продольные (LO -) фононы, если они не вырождены, а расщеплены вследствие действующих кулоновских сил. Одновременно с этим некоторые моды могут быть почти вырожденными, т. е. $LO=TO$, тогда сила осциллятора будет стремиться к нулю. Такие фононы могут быть незамеченными в спектрах отражения. В спектрах поглощения (если удастся их измерить) обнаруживаются TO -фононы соответствующей симметрии. Спектры пропускания монокристаллов ZnP_2 в области $500-200 \text{ см}^{-1}$ в поляризациях $E \perp c$ и $E \parallel c$ представлены на рис. 6, а и б соответственно. На рис. 6 также представлены пики, которые проявляются в КР (стрелка снизу) и пики отражения R (стрелки сверху). В поляризации $E \perp c$ в пропускании обнаруживаются полосы, которые неплохо согласуются с данными КР и R , и, кроме того, обнаруживается полоса 311 см^{-1} , которая отсутствует в R . Полоса 311 см^{-1} , вероятнее всего, обусловлена нарушением стехиометрии состава и проявляется как локальная мода.

В поляризации $E \parallel c$ (рис. 6, б) обнаружены наиболее интенсивные полосы при 476, 335 и 245 см^{-1} , которые полностью согласуются со спектрами отражения. Одновременно обнаружены более слабые полосы, которые проявляются как запрещенные в этой поляризации. Эти полосы проявляются, так как они достаточно интенсивны в E -компоненте, а в измерениях поглощения сказывается недостаточно точная ориентация поляризованного излучения и образца, не 100%-ая поляризация, апертура прибора, оптическая активность кристалла.

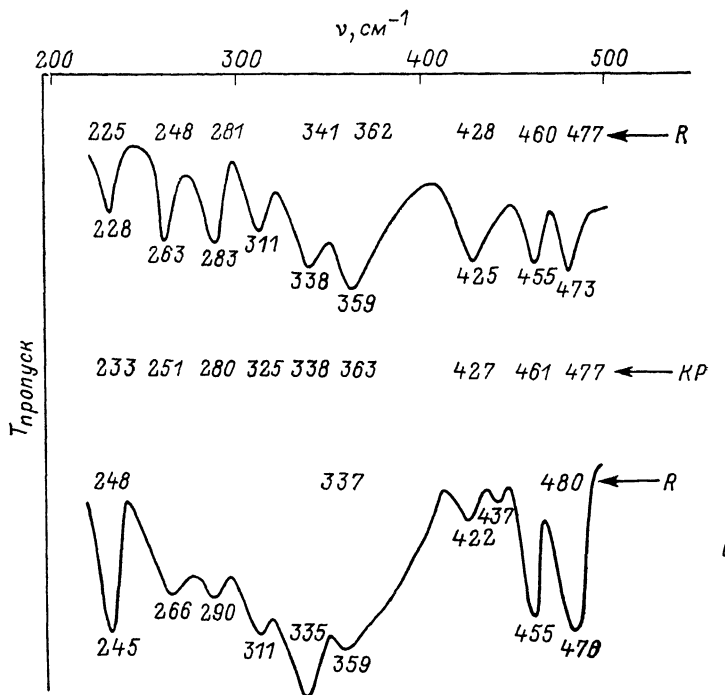


Рис. 6. Спектры пропускания ZnP_2 при 300 К.

а — $E \perp c$, б — $E \parallel c$.

Из всех названных причин наиболее существенной является оптическая активность кристалла. Об этом свидетельствует то, что в спектрах отражения обнаруживаются в области 500—200 см^{-1} только 3 моды в силу того, что в процессах отражения участвует узкая приповерхностная область (2—3 мкм), а пропускание измерено на образцах толщиной $d \sim 100$ мкм. В этой поляризации слабые полосы могли бы объясняться как вырожденные ($LO=TO$), но они априори не должны обнаруживаться, так как в спектрах отражения уже обнаружено 8 мод, разрешенных правилами отбора.

В заключение можно отметить, что сопоставление спектров рамановского рассеяния при 300 и 77 К, а также спектров кристаллов ZnP_2 и CdP_2 позволило определить давидовское расщепление и тип симметрии колебательных мод межслоевого взаимодействия.

Список литературы

- [1] Шелег А. У., Новиков В. П. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 11. С. 3508—3511.
- [2] Зарепкий В. В., Шелег А. У. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 1. С. 63—71.
- [3] Сырбу Н. Н. Оптоэлектронные свойства соединений A^2B^3 . Кишинев, 1983. 155 с.
- [4] Горбань И. О., Горыня В. А., Луговой В. И., Маковецкая А. П. // ФТТ. 1975. Т. 17. В. 6. С. 1638—1641.
- [5] Артамонов В. А., Бережинский Л. И., Валах М. Я., Горбань И. С., Луговой В. И., Тычина Л. И. // ФТТ. 1976. Т. 8. В. 5. С. 1418—1420.
- [6] Gorban J. S., Gorina V. A., Dashkovskaya R. A., Lugovoi V. I., Makovetskaya A. P., Tichina J. J. // Phys. St. Sol. (b). 1978. V. 86. P. 419—428.
- [7] 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.

- [8] Кузминов Е. Г., Андреев А. А., Соляренко Э. М., Шелег А. У. // ФТТ. 1979. Т. 21. В. 7. С. 2178—2831.
- [9] Сырбу Н. Н. // Получение и исследование новых материалов полупроводниковой техники. Кишинев, 1980. С. 51—66.
- [10] Sobota H., Neuman H., Riede V., Syrbu N. N. // Sol. St. Commun. 1983. V. 48. N 3. P. 397—401.
- [11] Сырбу Н. Н., Львин В. Э. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 11. С. 1911—1918.
- [12] Сырбу Н. Н., Львин В. Э. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 2. С. 238—244.

Кишиневский политехнический
институт им. С. Лазо

Получена 30.05.1991

Принята к печати 17.06.1991

