

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДИФОСФИДА КАДМИЯ ВБЛИЗИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА

Сырбу Н. Н., Львин В. Э.

Исследованы температурные зависимости спектров КР дифосфида кадмия в различных поляризационных конфигурациях. Показано, что при понижении температуры от 300 до 80 К происходят уменьшение полуширины и сдвиг частоты колебаний. Впервые обнаружено влияние преобразований несоизмеримых структур на спектры КР в полупроводниках CdP_2 . Из экспериментальных данных видно, что трансформация структуры кристалла происходит во всем исследуемом температурном интервале 80—350 К, причем при фазовых переходах второго рода резко меняется скорость трансформации. Отмечено, что новым эффектом являются нарушение правил отбора по поляризации и скачкообразное изменение частот для линий, приписываемых давидовским мультиплетам. Предполагается, что изменения в кристаллической решетке связаны в основном с поворотом фосфорных цепей элементарной ячейки CdP_2 вследствие влияния дальнедействующих сил длиннопериодной структуры.

Известно, что в ряде кристаллов происходит образование длиннопериодных модулированных структур, так называемых несоизмеримых фаз. Последние представляют собой суперпозицию двух (или более) независимых периодически-стей, на которую влияют внешние возмущающие факторы — температура, давление и др. Интерес к кристаллам с несоизмеримыми фазами определяется тем, что они обладают рядом необычных свойств. К настоящему времени несоизмеримые фазы обнаружены в кристаллах диэлектриков и полупроводников, в том числе и в ZnP_2 , CdP_2 . В структурах CdP_2 (ZnP_2) обнаружена последовательность нескольких фазовых переходов, которые представляют собой «дьявольскую лестницу», наличие «инварного эффекта», гистерезиса диэлектрической постоянной и др. [1-4].

В данной работе исследовано влияние температуры на спектры комбинационного рассеяния вблизи фазовых переходов кристаллов CdP_2 в диапазоне температур 80—350 К. Исследования спектров КР проводились на спектрометре ДФС-32 в 90-градусной геометрии с использованием системы счета фотонов. Криостат позволял проводить измерения в диапазоне 80—350 К с фиксирующей температуры с точностью ± 0.2 К. Для проведения корректных поляризационных исследований криостат был подобран таким образом, чтобы не изменялась поляризация падающего и рассеянного излучения. Рассеяние возбуждалось гелий-неоновым лазером мощностью 0.05 Вт. Кристаллы CdP_2 имели естественную огранку, легко скалывались перпендикулярно оси c . Ориентация кристаллов была проведена рентгено-структурным анализом.

На рис. 1 представлены спектры КР при 300 ($a-e$) и 77 К ($\rho-z$). Спектры КР и ИК отражения кристаллов CdP_2 при 300 К обсуждены ранее в [5-8]. При понижении температуры появляются линии, запрещенные в данной геометрии при 300 К. Наиболее отчетливо это видно для линий 75.5—79.0, 93.5, 301, 312 (315) и 469 см^{-1} , остальные пики практически остаются неизменными (одиночными): 43.5, 106, 124, 241, 333, 420 и 453 см^{-1} . Некоторые из этих линий в разных геометриях смещены на 1—2 см^{-1} . Например, в геометриях B_2 и E (LO) (рис. 1, б, е) присутствует линия при 124, а в геометрии E (рис. 1, з) обнаруживается линия 121 см^{-1} . Для остальных линий (они подчеркнуты на

рис. 1, ∂) понижение температуры приводит к нарушению правил отбора по поляризации. В геометриях A_1 и E (LO) при 300 К присутствует одиночная линия 469 см^{-1} , в геометриях B_2 и E эта линия наблюдается в виде дублета 464 и

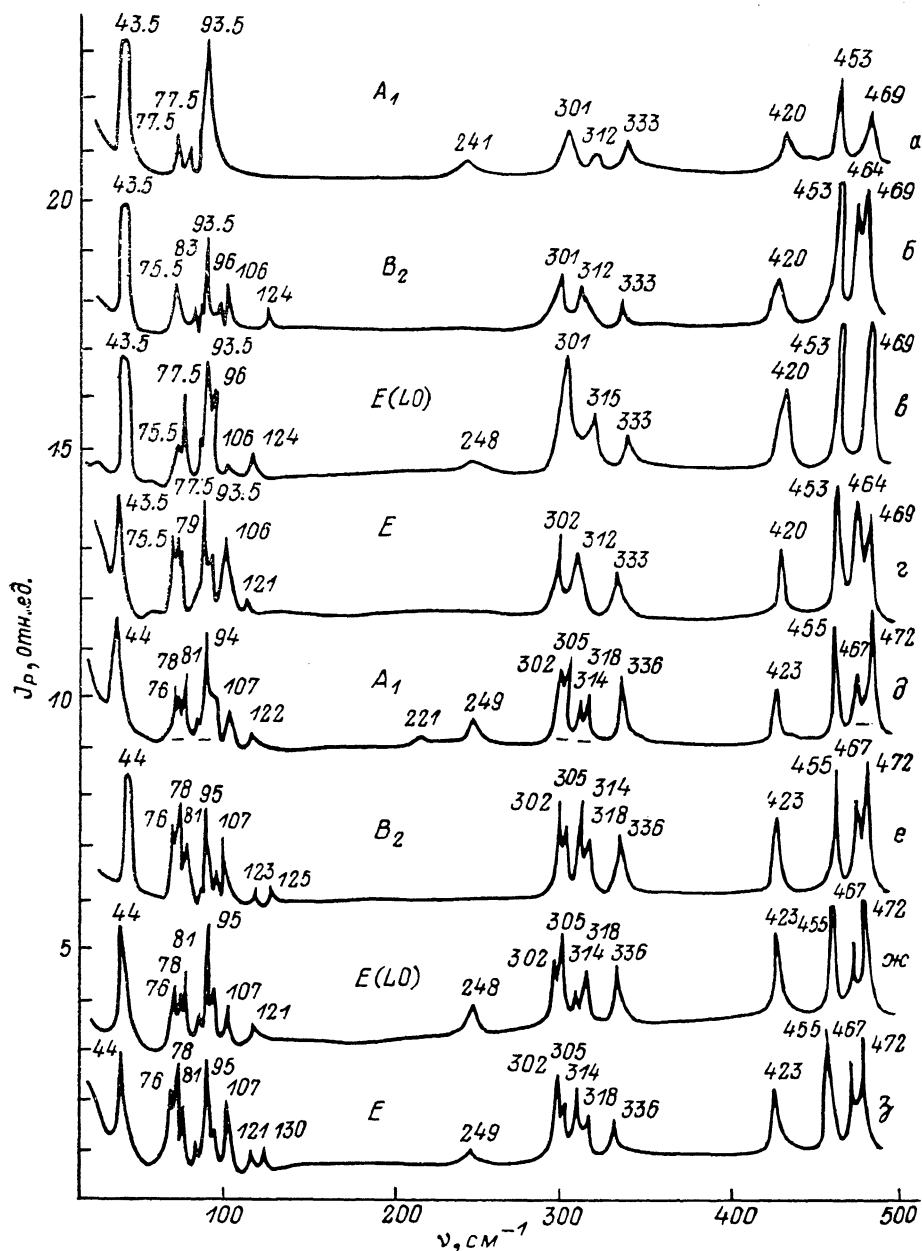


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния (КР) CdP_2 ($a-z$) при 300 и ($\partial-z$) при 80 К в геометриях $A_1 \sim y(zz)x$ (a, ∂), $B_2 \sim y(xy)x$ (b, e), $E(LO) \sim y(zx)x$ ($e, ж$) и $E \sim z[(y+x)z]y$ ($z, з$).

469 см^{-1} . Понижение температуры приводит к снятию запрета с длинноволновой линии 464 см^{-1} и она проявляется во всех поляризациях. Аналогичная закономерность наблюдается для всех подчеркнутых линий (рис. 1, ∂). Следует отметить, что в геометрии $y(xy)x \sim (B_2)$ проявляется линия 83 см^{-1} (300 К), единственная линия, которая при понижении температуры исчезает.

Для детального анализа влияния температуры на спектры КР были выбраны линии — дублет 464—469 см^{-1} (300 К), триплет 75.5, 77.5, 79 см^{-1} (300 К)

и 83 см^{-1} . Выбор этих линий обусловлен тем, что они более интенсивны, имеют заметную величину разности частот (дублет, триплет) и малую полуширину (меньше разности частот). Изменение формы линий дублета в зависимости от температуры показано на рис. 2, а, б. Как видно, в геометрии A_1 при понижении температуры от 373 до 293 К наблюдается только линия 469 см^{-1} .

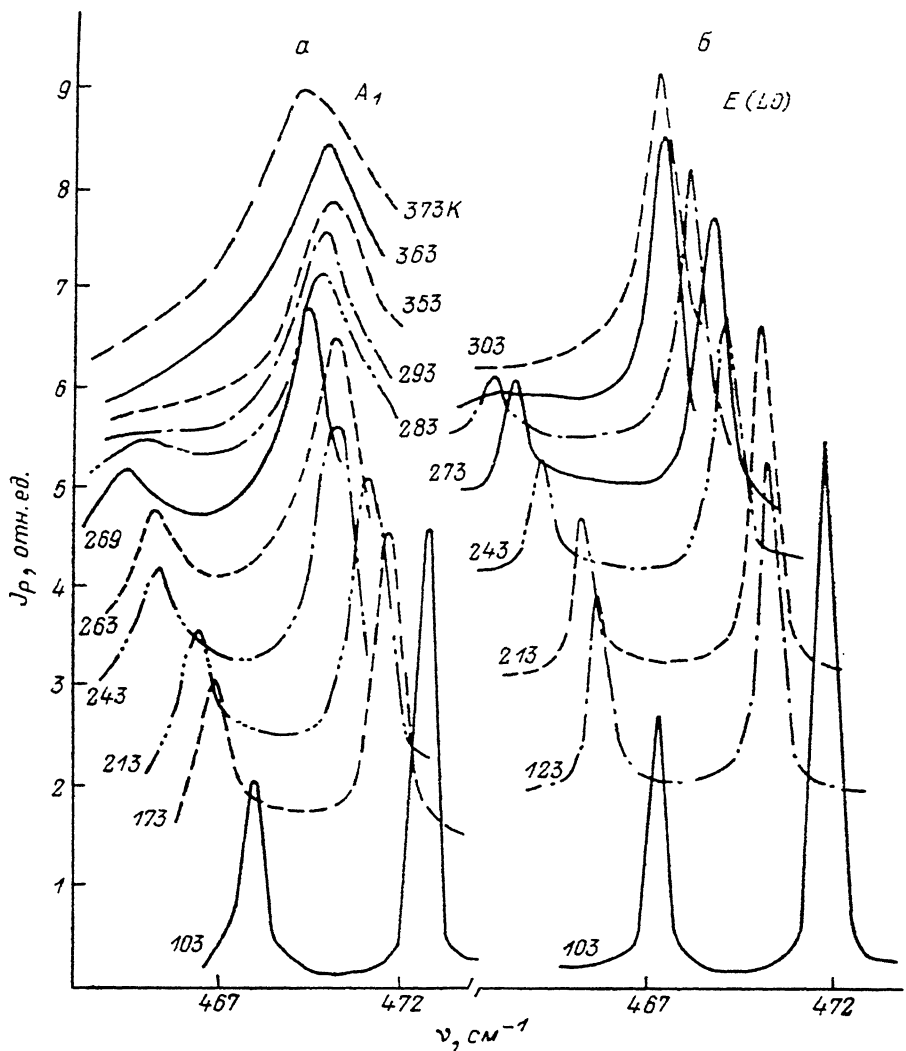


Рис. 2. Температурная зависимость линий 464 и 469 см^{-1} спектров комбинационного рассеяния кристаллов CdP_2 в геометриях A_1 и $E(LO)$.

Спектры для наглядности смещены по вертикали. Рассеяние вне резонансных частот соответствует 0.1 – 0.4 отн. ед. рассеяния.

При температуре 283 К начинает появляться линия 464 см^{-1} . Аналогичная ситуация наблюдается и в геометрии $E(LO)$ (рис. 2, б). При изменении температуры до 103 К длинноволновая линия 465 см^{-1} в обеих геометриях A_1 и E_1 (рис. 1, а, б) увеличивается по интенсивности. Эта линия присутствует вплоть до 2 К . Из рис. 2, а, б эффект «снятия запрета» виден наглядно. Во многих кристаллах понижение температуры приводит к уменьшению полуширины линий рассеяния и в результате к обнаружению новых линий. Понижение температуры приводит к уменьшению фонового рассеяния, это также позволяет обнаруживать новые линии, незаметные при 300 К . В CdP_2 появляются линии по другой причине. В дифосфиде кадмия при 300 К линии 464 и 469 см^{-1} присутствуют одновременно в геометриях B_2 и E (рис. 1, б, з), а при 77 К линия 464 см^{-1} проявляется в геометриях $E(LO)$ и A_1 из-за снятия запрета правил отбора. Линия 464 см^{-1} становится неполяризованной.

Подобная закономерность наблюдается для линий 78 см^{-1} (77 К) (рис. 3, а, б), которая запрещена и не проявляется в геометриях A_1 и $E(LO)$ при 300 К , а с понижением температуры выделяется при $263\text{ (}A_1\text{)}$ и $283\text{ К [}E(LO)\text{]}$. При дальнейшем понижении температуры интенсивность линии 78 см^{-1} (77 К) возрастает и становится почти равной интенсивности линии 75.5 см^{-1} [$E(LO)$], рис. 3, а]. Особенностью обсуждаемых спектров (рис. 2, а, б и рис. 3, а, б) является немонотонное изменение частоты с понижением температуры. Частота

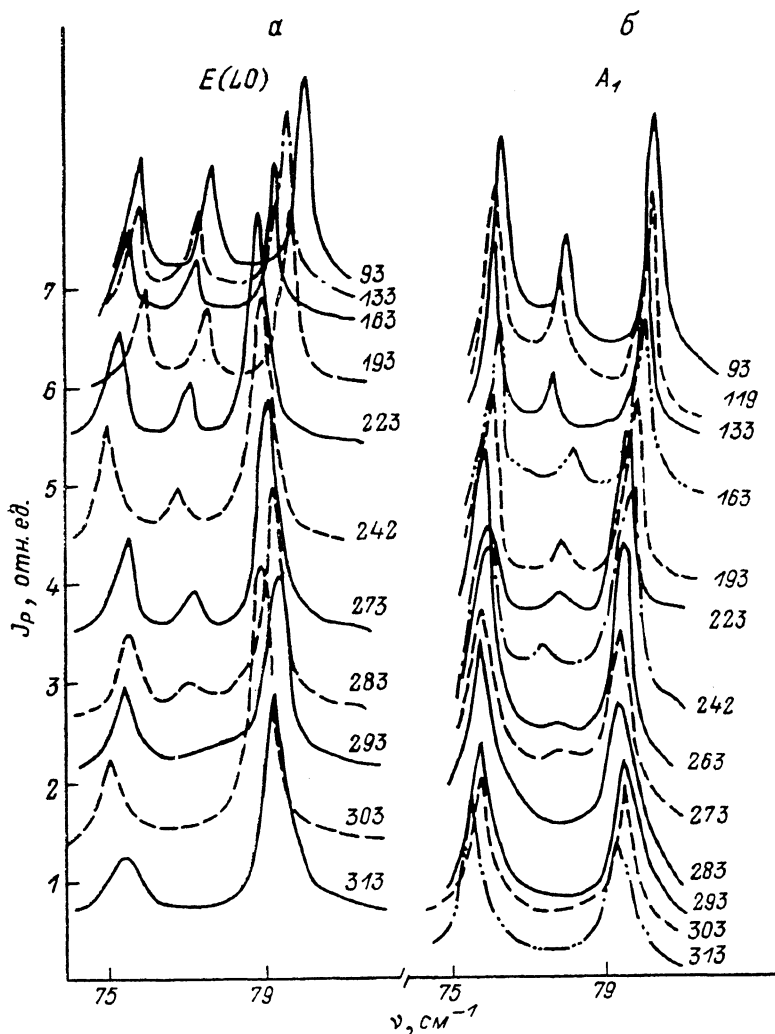


Рис. 3. Температурная зависимость линий 75.5 , 77.5 и 79 см^{-1} спектров $KP\text{ CdP}_2$ в геометриях $E(LO)$ и A_1 .

Спектры смещены по вертикали. Фоновое рассеяние $0.1\text{—}0.4$ отн. ед. по шкале J_p .

пиков рассеяния с понижением температуры увеличивается. В некоторых температурных интервалах ($103\text{—}113$, $180\text{—}210$, $230\text{—}250$, $290\text{—}313\text{ К}$) частота как функция температуры имеет максимумы, т. е. частота рассеяния в начале температурного интервала начинает увеличиваться, а потом уменьшается. На рис. 4 представлено изменение частоты линий $KP\ 464$ и 469 см^{-1} как функция изменения температуры в геометриях A_1 и $E(LO)$. Частоты линий 75.5 , 77.5 , 79 см^{-1} (300 К) изменяются с температурой на меньшую величину ($< 0.5\text{ см}^{-1}$). Общей закономерностью для рассматриваемых линий является то, что в указанных выше интервалах температур наблюдается изменение частоты на величину $< 0.5\text{ см}^{-1}$. Для линий 464 и 469 см^{-1} эта особенность заметна для интервалов

IV, III и I. Во II температурном интервале частота с температурой изменяются плавно.

В работах [1-4] в кристаллах CdP_2 были обнаружены необычные физические свойства: в температурных интервалах 100—110, 195—210, 230—250, 290—310 и 365—380 К наблюдались скачок теплоемкости (фазовый переход второго рода), инвариантный эффект, закрепление параметра несоизмерности и др. Как видно, полученные нами температурные интервалы I—IV, при которых происходит изменение спектров КР, хорошо согласуются с данными работ [1-4].

В температурном интервале 365—380 К [1-4] также обнаружен фазовый переход. При этих температурах не удалось провести детальных измерений КР для всех рассматриваемых частот из-за сильного поглощения и уширения линий. Для дублета 464—469 см^{-1} в спектрах КР вплоть до температур 380 К не обнаружено резонансного роста интенсивности линии 465 см^{-1} (300 К) по отношению к линии 469 см^{-1} (300 К). В некоторых соединениях наблюдается антирезонанс интенсивности КР при приближении энергии возбуждения к порогу межзонного перехода. В окрестности резонансного перехода со стороны меньших энергий по мере увеличения энергии возбуждения интенсивность КР на ТО-фотонах сначала уменьшается, затем резко возрастает. В CdP_2 при увеличении температуры уменьшается ширина запрещенной зоны, при этом создаются

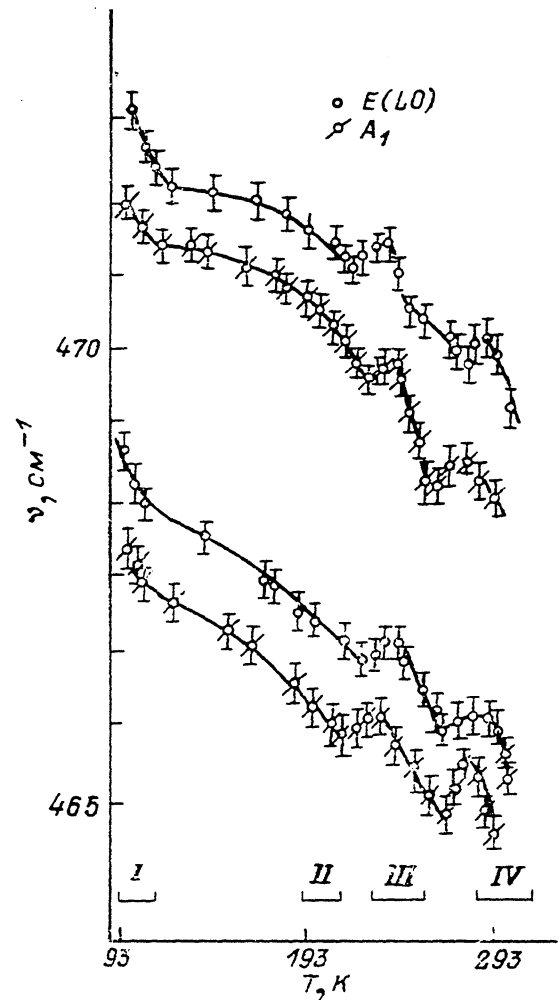


Рис. 4. Зависимость частоты линий 465 и 469 см^{-1} от температуры в геометриях $E(LO)$ и A_1 .

Кривые в геометрии $E(LO)$ смещены по вертикали на 1 см^{-1} вверх. Интервалы температур I—IV соответствуют температурам фазовых переходов по данным [1-4].

условия, близкие к резонансному возбуждению. Тот факт, что роста относительной интенсивности линии 464 см^{-1} не происходит, свидетельствует о нерезонансном характере появления этой линии при низких температурах.

Для количественного описания эффекта изменения интенсивности (возгорание линий—снятие запрета) построен график зависимости отношения интенсивности запрещенной линии к интенсивности разрешенной линии при 300 К (рис. 5, а—г). Зависимость отношения интенсивностей линий в дублете и триплете в геометриях A_1 и $E(LO)$ от температуры также имеет немонотонный характер (рис. 5).

Отношение интенсивностей $J(464)/J(469)$ в геометриях $E(LO)$ (кривая а) и A_1 (б) показывает, что изменение происходит в температурных интервалах I, III, IV. Аналогичная зависимость имеет место и для отношения интенсивностей линий $J(77.5)/J(79)$ в геометрии $E(LO)$ (кривая в) и геометрии A_1 (кривая г). Эти линии, так же как и дублет, не чувствительны к фазовому переходу в температурном интервале II.

На рис. 5 (кривая δ) представлена также зависимость отношения интенсивностей линий 83 см^{-1} (300 K) к интенсивности линии 75.5 см^{-1} в геометрии B_2 . Эта линия исчезает при понижении температуры, она чувствительна к фазовым переходам в интервалах температур II и IV .

Следовательно, при фазовом переходе в интервале температур III появляются линии 77.5 и 464 см^{-1} (рис. 2—4), а в температурном интервале II исчезает линия 83 см^{-1} (рис. 5, δ).

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют, что преобразование кристаллической решетки происходит во всем исследованном температурном интервале. При этом наиболее чувствительны к фазовым переходам линии (дублет $465\text{--}469 \text{ см}^{-1}$), которые обусловлены $P\text{--}P$ -связями [7].

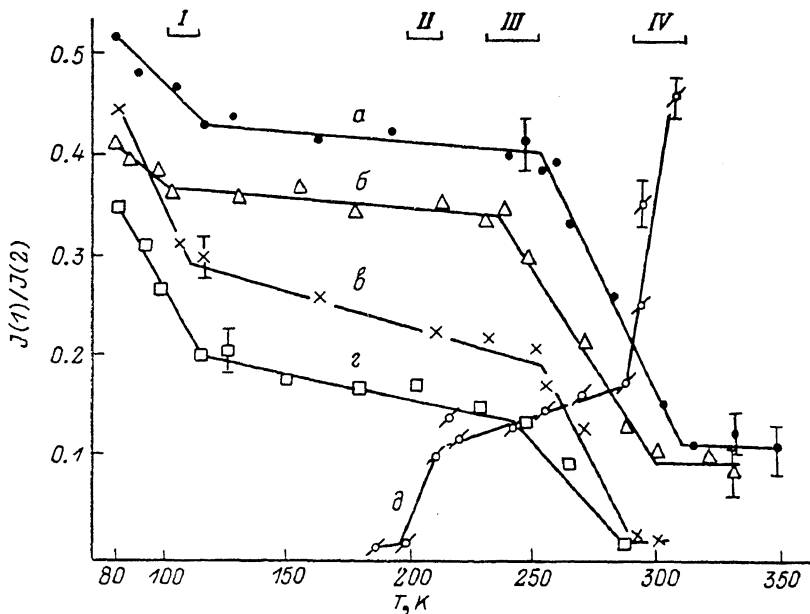


Рис. 5. Температурная зависимость отношения интенсивностей $J(1)/J(2)$ в геометриях $E(LO)$ (a, δ), A_1 ($б, в$) и B_2 (δ).

$J(1)/J(2)$ — отношение интенсивностей линий; $a, б$ — $464, 469$, $в, г$ — $77.5, 79$, δ — $83, 79 \text{ см}^{-1}$.

Известно, что атомы фосфора в CdP_2 образуют спиральные цепи, причем в элементарную ячейку входит 4 однотипных по структуре, но по-разному ориентированных отрезка таких цепей из 4 атомов. Следствием взаимодействия между слоями является расщепление между термами (давидовское расщепление).

Следовательно, при фазовых переходах происходит трансформация положения атомов фосфора в пространстве, это нарушает симметрию и приводит к присутствию при низких температурах линий 464 см^{-1} , которые запрещены в геометриях $E(LO)$ и A_1 при 300 K . Трансформация атомов фосфора (т. е. изменение $P\text{--}P$ -координации) изменяет параметры и координацию $\text{Cd}\text{--}P$ -связи, в силу этого появляется линия 77.5 см^{-1} как запрещенная линия при 300 K в геометриях $E(LO)$ и A_1 и исчезает линия 83 см^{-1} . Изменение отношения интенсивностей свидетельствует, что в интервалах фазовых переходов происходит резкое изменение скорости трансформации структуры кристалла, а именно положения $P\text{--}P$ -атомов. При этом межатомные расстояния изменяются слабо, так как величины частот изменяются незначительно (рис. 2—4).

Таким образом, при понижении температуры, т. е. при фазовом переходе, происходит малый поворот фосфорных цепей относительно положения при высоких температурах. Это подтверждается тем, что при 300 К эффект «пролезания» запрещенной линии 465 см^{-1} в геометриях $E (LO)$ и A_1 удавалось получить при повороте кристалла CdP_2 относительно ориентации на угол порядка 3° .

В работах [2, 3] наблюдалось появление гистерезиса физических свойств в области ФП. В исследованных спектрах КР не удалось обнаружить гистерезис. Возможно, для этого необходимо более точное определение отношения интенсивностей линий и их частот при изменении температуры.

Таким образом, при фазовых переходах в CdP_2 происходят слабое изменение частот ($< 0.5\text{ см}^{-1}$) $\text{Cd}-\text{P}$ колебательных мод и большие изменения частот ($\sim 0.5-1\text{ см}^{-1}$) давидовских мультиплетов. Фазовые переходы существенно влияют на поляризационные зависимости давидовских мультиплетов.

Список литературы

- [1] Шелег А. У., Новиков В. П. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 11. С. 3508—3511.
- [2] Sheleg A. U., Novikov V. P. // Proc. I Int. Simp. Phys. Chem. II—V Comp. Mogilany, Poland. 1982. P. 225—228.
- [3] Шелег А. У., Новиков В. П., Зарецкий В. В. // Системы особых температурных точек твердых тел. М., 1986. С. 10—31.
- [4] Зарецкий В. В., Шелег А. У. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 1. С. 63—71.
- [5] Артамонов В. А., Бережневский Л. И., Волах М. Я., Горбань И. С., Луговой В. И., Тычина И. И. // ФТТ. 1976. Т. 8. В. 5. С. 1418—1421.
- [6] Gorban I. S., Gorinya V. A., Dashkovskaya R. A., Lugovoi V. I., Makovetskaya A. P., Tichine I. I. // Phys. St. Sol. (b). 1978. V. 86. P. 419—423.
- [7] Сырбу Н. Н., Львин В. Э. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 11. С. 1911—1918.
- [8] Sobota H., Neuman H., Syrbu N. N., Riede V. // Phys. St. Sol. (b). 1984. V. 125. P. K17—K20.

Кишиневский
политехнический институт им. С. Лазо

Получена 25.09.1990
Принята к печати 2.10.1990