

ИНФРАКРАСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ В КРИСТАЛЛАХ МОНОКЛИННОЙ МОДИФИКАЦИИ ZnP_2 , $ZnAs_2$ и CdP_4

Сырбу Н. Н., Хачатурова С. Б., Заднипру И. Б., Стратан Г. И.

Исследованы колебательные спектры отражения в области $5000-50 \text{ см}^{-1}$ в поляризованном свете ($E \parallel c$, $E \perp c$) кристаллов $ZnP_2-C_{2h}^5$, $ZnAs_2$, CdP_4 . Расчетами контуров отражения определены основные параметры фононов и оценен эффективный заряд Сигети для молекул $P-P$, $Zn-P$ ($Cd-P$). Из сравнения колебательных спектров разных кристаллов определены колебательные моды, обусловленные молекулами анион-анион, катион-анион.

В соединениях ZnP_2 моноклинной модификации обнаружены нетривиальные физические свойства — обратная водородоподобная серия $[1-3]$, последовательность фазовых переходов, несоизмерные фазы $[4, 5]$.

Эти особенности определяются характером химической связи и динамикой кристаллической решетки.

Колебательные спектры в моноклинных кристаллах ZnP_2 исследованы в $[6-8]$. Спектры $ZnAs_2$ и CdP_4 не изучены.

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 $ZnP_2-C_{2h}^5$, $CdP_4-C_{2h}^5$, $ZnAs_2-C_{2h}^5$. 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 Spexord-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 заданную обработку. Сканирование осуществляется шаговым двигателем. Спектральная ширина щели не превышала 0.1 см^{-1} . Для измерения использованы образцы площадью $1 \times 2 \text{ см}$, содержащие ось c .

На рис. 1 представлены спектры $ZnP_2-C_{2h}^5$ в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$, в которых обнаружены пики e_1-e_8 и a_1-a_{16} соответственно. Параметры фононов по расчетам измеренных спектров приведены в табл. 1.

Соединение ZnP_2 моноклинной модификации содержит в элементарной ячейке 8 атомов Zn и 16 атомов P , что обуславливает наличие 72 фононных ветвей. В центре зоны Бриллюэна фононные колебания описываются представлениями $18A_g + 18B_g + 18A_u + 18B_u$. В однофононных ИК спектрах активны 17 фононов симметрии A_u и 16 фононов симметрии B_u в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$ соответственно. В рамановском рассеянии активными являются 18 фононов симметрии A_g и B_g . Следовательно, в спектрах отражения $ZnP_2-C_{2h}^5$ в поляризации $E \parallel c$ полосы e_2-e_8 обусловлены фононами симметрии A_u , а полосы a_1-a_{16} — фононами 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 однофононную 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.

Таблица 1

Параметры ИК активных фононов в кристаллах ZnP_2 , CdP_4 , $ZnAs_2$

$ZnP_2 - C_{2h}^5$									
E ⊥ c					E c				
Полоса	ν_0	ν_{LT}	Γ	$\varphi \cdot 10^{-3}$	Полоса	ν_0	ν_{LT}	Γ	$\varphi \cdot 10^{-3}$
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, e_2'	358.2	4.2	9.5	1.7
a_3	401.2	0.97	6.9	3.5	e_3	326.3	3.8	13.1	1.7
a_4	370.7	0.97	6.2	3.8	e_4	218.9	9.7	9.7	6.5
a_5, a_5'	340.4	1.5	8.0	6.3		143.6	1.3	4.0	1.3
a_6	323.9	1.4	10.5	6.1					
a_8	236.4	17.8	10.5	111.0					
a_{10}	211.6	3.2	11.3	22.0					
a_{11}	138.5	6.0	10.1	63					
a_{12}	124.5	2.0	9.2	23	e_5	116	6.7	4.9	8.5
a_{14}	92	12	9.6	197	e_6	95.7	5.7	4.3	8.8
a_{15}	75.5	8.0	9.0	158	e_7	78.0	4.3	3.9	8.1
a_{16}	64.2	4.3	6.3	98	e_8	71.5	2.5	4.1	5.1
	58.2	2.8	4.2	69					
$\epsilon_\infty = 8.9$ $\epsilon_s = 8.9 + 9.62 = 19.2$					$\epsilon_\infty = 9.0$ $\epsilon_s = 9.0 + 5.26 = 14.3$				

Таблица 1 (продолжение)

CdP_4									
E ⊥ c					E c				
Полоса	ν_0	ν_{LT}	Γ	$\varphi \cdot 10^{-2}$	Полоса	ν_0	ν_{LT}	Γ	$\varphi \cdot 10^{-2}$
a_1	464.2	2.9	4.25	1.5	e_1, e_1'	441.3	2.9	3.2	1.5
a_2	415.9	1.2	5.1	0.7		405.3	3.1	7.8	1.8
a_6	272.5	5.5	7.0	4.9	e_2	283.0	10.4	5.4	8.6
a_7	222	6.0	8.5	6.6	e_3, e_3'	251.0	3.2	1.7	2.9
a_8	205	5.0	6.7	6.0		221.0	11.0	4.0	11.7
$\epsilon_\infty = 15.2$ $\epsilon_s = 17.63$					$\epsilon_\infty = 14.4$ $\epsilon_s = 17.7$				

$ZnAs_2$									
E ⊥ c					E c				
Полоса	ν_0	ν_{LT}	Γ	$\varphi \cdot 10^{-2}$	Полоса	ν_0	ν_{LT}	Γ	$\varphi \cdot 10^{-2}$
a_4	167	12.0	8.0	19.7	e_2	159	17	3.0	10.8
a_6	76.5	12.0	6.0	9.7	e_3	80.7	7.5	6.7	9.3
a_7	65.5	5.0	7.5	8.0	e_4	66.0	4.0	8.5	5.96
a_8	57	3.0	7.0	6.3	e_5	58.5	1.3	3.3	2.1
$\epsilon_\infty = 7.3$ $\epsilon_s = 12.83$					$\epsilon_\infty = 6.0$ $\epsilon_s = 6.0 + 3.54 = 9.54$				

Сопоставляя спектры отражения $ZnP_2 - C_{2h}^5$ и D_4^8 , видим, что они подобны друг другу. Наиболее интенсивная полоса в поляризации $E \parallel c$ — e_3 . Полоса e_4 в моноклинной структуре расщеплена на e_2 и e_2' . В поляризации $E \perp c$ также наблюдается сходство спектров, в которых обнаружены полосы $a_1 - a_{16}$. В интервале 300—370 cm^{-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 a_8 в D_4^8 (см. рис. 2 и [6, 7]).

Кристаллическая структура $ZnP_2-C_{2h}^5$ в отличие от $ZnP_2-D_4^8$ содержит связи P—P и связи Zn—Zn. Все атомы в моноклинной структуре тетраэдрически координированы (в этом сходство с D_4^8).

Межатомные расстояния P—P в D_4^8 равны 2.164 и 2.218 Å, а в C_{2h}^5 — 2.167 и 2.222 Å (табл. 2). Отношение межатомных расстояний ZnP_2 $r_{D_4^8}/r_{C_{2h}^5}$ равно 0.998 и 0.998 соответственно для коротких и длинных P—P-связей. Поскольку масса атомов и межатомные расстояния практически одинаковы, частоты колебаний P—P изменяются слабо, отношение частот $\nu_{D_4^8}$ к $\nu_{C_{2h}^5}$ равно 1.00 ± 0.05 .

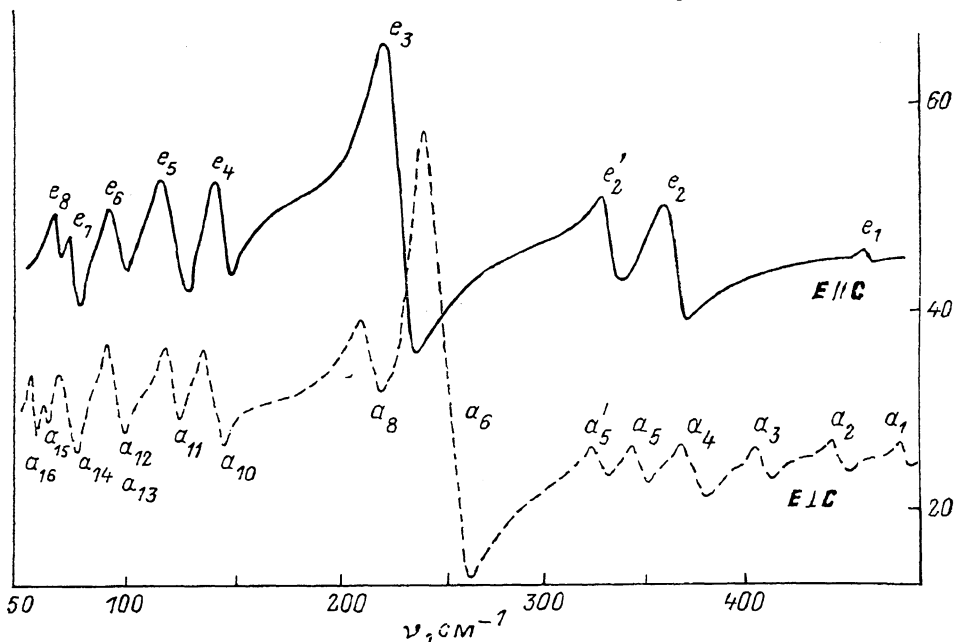


Рис. 1. Спектры отражения кристаллов $ZnP_2-C_{2h}^5$ (кривая отражения $E \parallel c$ смещена по вертикали вверх на 20 %).

При переходе от $ZnP_2-D_4^8$ к $ZnP_2-C_{2h}^5$ расстояние Zn—P уменьшается от 2.397 до 2.36 Å (отношение этих межатомных расстояний равно 1.016), а при переходе от ZnP_2 к CdP_2 эти межатомные расстояния увеличиваются до 2.57 Å (отношение равно 0.933). Это и обуславливает слабое изменение отношения частот $ZnP_2-D_4^8/ZnP_2-C_{2h}^5$ (a_8-a_{16}) и e_4-e_7 по сравнению с отношением частот $ZnP_2-D_4^8/CdP_2$, что подтверждает природу этих частот колебаниями молекулы $Cd(Zn)-P$.

Таблица 2

Межатомные расстояния (в Å) и отношение этих расстояний в некоторых кристаллах $A^{IV}B^V$

	$ZnP_2-D_4^8$	$ZnP_2-C_{2h}^5$	$CdP_2-D_4^8$	$CdP_2-C_{2h}^5$	$ZnAs_2-C_{2h}^5$
P—P	2.164	2.167	2.157	2.179	—
P—P	2.218	2.222	2.227	2.222	2.42
Me—P	2.397	2.36	2.57	2.696	2.47

	$\frac{ZnP_2-D_4^8}{ZnP_2-C_{2h}^5}$	$\frac{ZnP_2-D_4^8}{CdP_2-D_4^8}$	$\frac{CdP_2}{CdP_2}$	$\frac{ZnP_2-D_4^8}{ZnAs_2}$
P—P	0.998	1.003	0.989	—
P—P	0.998	0.996	1.002	0.916
Me—P	1.016	0.933	0.953	0.990

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 Zn—P, но именно с теми молекулами, в которых атом Zn имеет Zn—Zn-связь. Обычно атом Zn окружен четырьмя атомами P. При окружении тремя атомами P и одним атомом Zn масса колеблющейся молекулы иная, и частота колебания Zn—Zn—P будет смещена в длинноволновую область. Последнее увеличивает отношение частот для полос a_{15} и a_{16} .

Как уже отмечалось, при переходе от $ZnP_2-D_4^8$ к $ZnP_2-C_{2h}^5$ 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_4 , a_5' и a_5'' (рис. 1, 2 и [6, 7]). Это обусловлено проявлением в связи Zn—P структурного мотива Zn—Zn—P. Изменение координации и характера связи в молекуле Zn—Zn—P приводит к появлению дополнительных частот в колебательных спектрах (e_2').

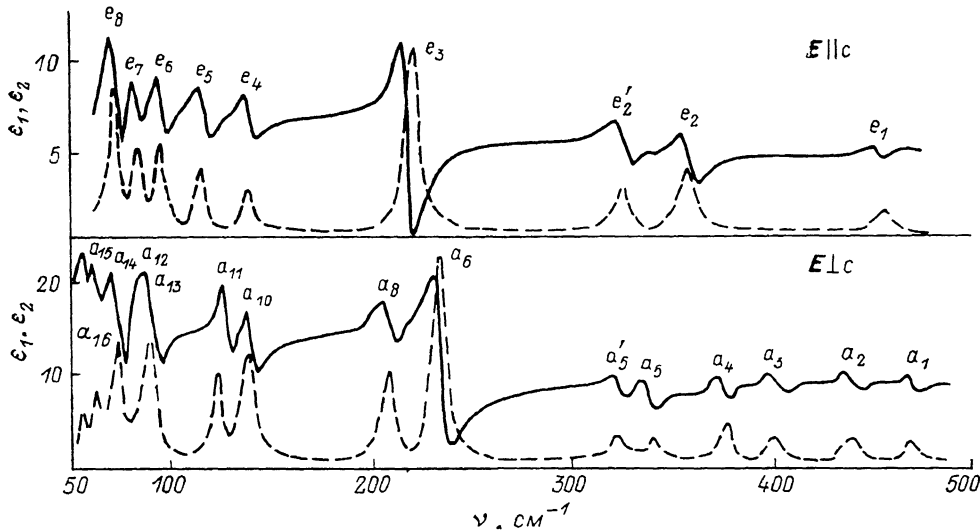


Рис. 2. Действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части комплексной диэлектрической постоянной для кристаллов $ZnP_2-C_{2h}^5$.

При переходе ZnP_2 от D_4^8 к C_{2h}^5 появляется дополнительная линия a_5 , но исчезает линия a_7 . Одновременно с переходом $ZnP_2-D_4^8$ к CdP_2 появляются e_3' и e_4' и исчезают a_9 , a_{10} , это показывает, что атомы Cd, попадая в тетраэдр, из-за большой массы и размера тетраэдра расщепляют колебательные моды Cd—P. В CdP_2 создаются обертоны колебательных мод Cd—P, так как в CdP_2 несколько больше деформирован тетраэдр, внутри которого помещен атом Cd, чем тетраэдр с Zn в $ZnP_2-D_4^8$. По данным [9] деформация тетраэдров с Zn несколько меньше, чем с Cd из-за меньшей величины межатомных расстояний.

Соединение CdP_4 кристаллизуется в моноклинной решетке с пространственной группой C_{2h}^5 . В элементарной ячейке содержится 30 атомов, из которых 6 атомов Cd и 24 атома P. Колебательные представления кристаллов CdP_4 описываются h_1 (90), h_4 (6), h_{25} (6) и h_{29} (6). В центре зоны Бриллюэна колебания решетки описываются неприводимыми представлениями $27A_q + 21A_u + 21B_q + 21B_u$. Акустические фононы имеют симметрию A_u и B_u . В однофононовых ИК спектрах отражения—поглощения расщепленными являются 21 фонон симметрии A_u в поляризации $E \parallel c$ и 21 фонон с симметрией B_u в поляризации $E \perp c$. В рамановском рассеянии активными являются 27 фононов с симметрией A_q и 21 фонон с симметрией B_q .

В спектрах отражения CdP_4 в поляризации $E \parallel c$ в интервале 500—200 cm^{-1} обнаружены полосы e_1 , e_1' , e_2 , e_3 и e_3' (рис. 3, A), которые обусловлены фононами симметрии A_u в поляризации $E \perp c$. Обнаруженные полосы a_1 — a_8 обусловлены фононами симметрии B_u . Сравнивая колебательные спектры CdP_4 и CdP_2 , можно заметить их сходство. Идентичные полосы в CdP_2 и CdP_4 обозначены одинаковыми индексами. Пики e_1 , e_1' и a_1 и a_2 в CdP_4 имеют большую интенсив-

ность, силу осциллятора (рис. 4, А). Эти полосы — аналоги полос e_1, e'_1 и a_1, a_2 в CdP_2 , которые обусловлены Р—Р-связями. Молекулами Р—Р обусловлены и указанные пики в CdP_4 . Самый высокочастотный пик в CdP_4 наблюдается в поляризации $E \perp c$ так же как и $\text{ZnP}_2 - C_{2h}^5$, а в CdP_2 и $\text{ZnP}_2 - D_4^8$ самый высокочастотный пик присутствует в поляризации $E \parallel c$. Частоты полосы e_1 и a_1 смещены в CdP_4 на 24.9 см^{-1} , что значительно больше этого расщепления (смещения) в $\text{ZnP}_2 - C_{2h}^5$ (12 см^{-1}), $\text{ZnP}_2 - D_4^8$ (7 см^{-1}) и в CdP_2 (4.2 см^{-1}). Разницу самых высокочастотных колебательных мод в кристаллах CdP_2 и $\text{ZnP}_2 - D_4^8$

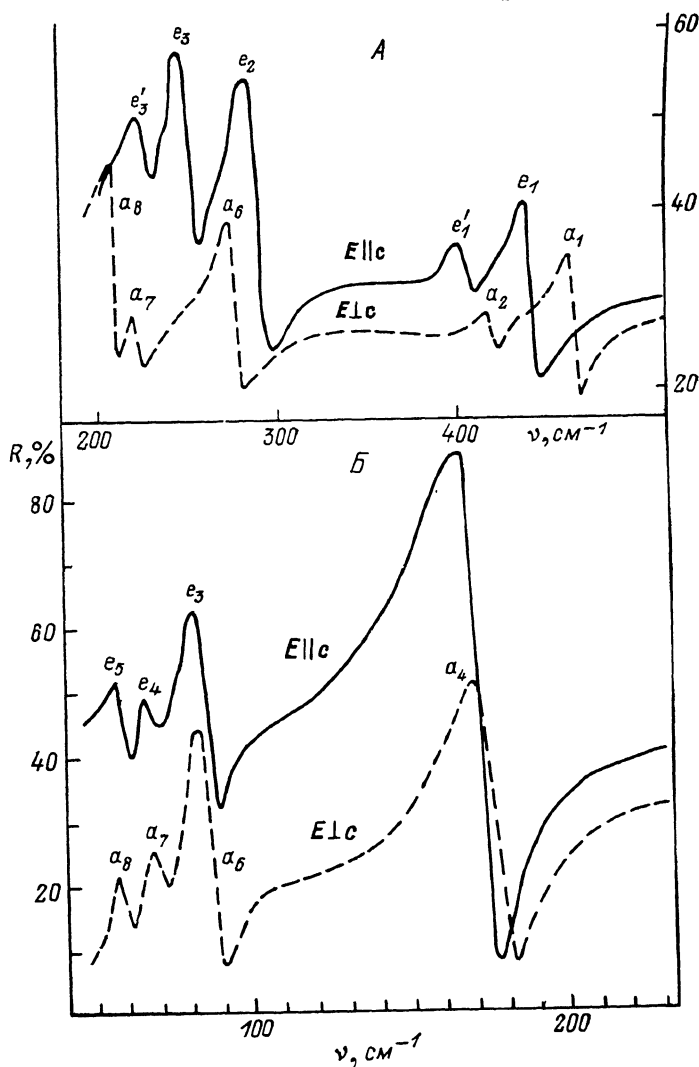


Рис. 3. Спектры отражения кристаллов $\text{CdP}_4 - C_{2h}^5$ (А) и $\text{ZnAs}_2 - C_{2h}^5$ (В).

обуславливают межслоевые взаимодействия (давидовское расщепление). Отношение колебательных частот e_1, e'_1 и a_2 кристаллов CdP_4 к идентичным частотам кристаллов CdP_2 равно 1.06—1.103, а отношение частот a_1 равно 0.998. Это бесспорно связано с изменением межатомных расстояний Р—Р-молекул при переходе от CdP_2 к CdP_4 . Длина связей Р—Р в CdP_2 равна 2.157, 2.227 Å, а в CdP_4 — 2.179 и 2.222 Å (табл. 2). Считая, что увеличение длины связи уменьшает частоты колебаний при равных массах атомов, логично предполагать, что колебания e_1, e'_1, a_2 обусловлены в CdP_4 молекулами с длинными связями. В CdP_4 атомы фосфора P_1 и P_2 занимают различные положения в кристалле (рис. 5, а), атомы P_1 имеют двух соседей из атомов Р, а атомы P_2 — трех соседей. Связь между спиральными цепочками осуществляется атомами P_2 . Из рас-

смаатриваемых кристаллов в CdP_4 атомы кадмия располагаются в октаэдрах и их окружают 4 атома P_1 и 2 атома P_2 . Атомы фосфора P_1 в тетраэдрах имеют связи с двумя атомами P_2 и двумя атомами Cd , а атом P_2 в тетраэдре имеет связи с двумя атомами P_1 , атомом P_2 и одним атомом Cd . Одновременно с этим в CdP_4 изменено межатомное расстояние $\text{Cd}-\text{P}$, которое равно 2.696 (табл. 2). В CdP_4 появляется связь $\text{Cd}-\text{Cd}$, как и в $\text{ZnP}_2-C_{2h}^5$ связь $\text{Zn}-\text{Zn}$. Изменение отношения частот полос e_2 равно 1.056, а всех остальных полос — 0.819 — 0.955, что свидетельствует об увеличении частоты колебания в CdP_4 относи-

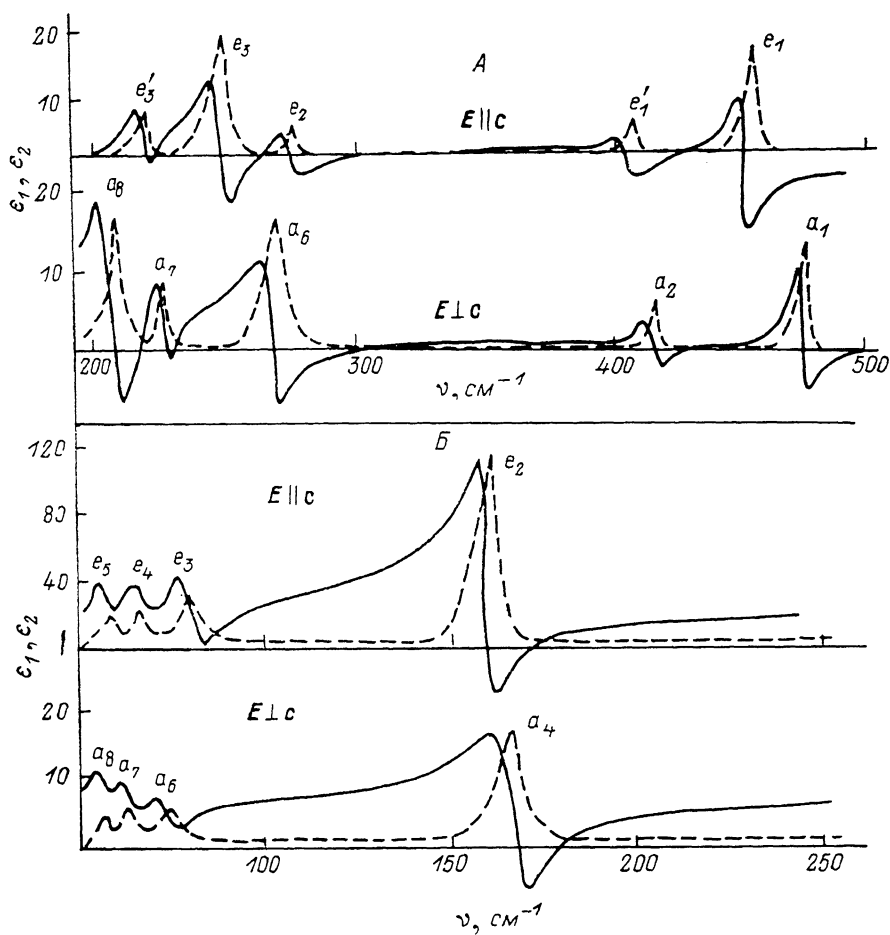


Рис. 4. Действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части комплексной диэлектрической постоянной для кристаллов $\text{CdP}_4-C_{2h}^5$ (A) и $\text{ZnAs}_2-C_{2h}^5$ (B).

тельно идентичных мод в CdP_2 . По-видимому, это связано с тем, что в CdP_4 атом Cd находится в октаэдре, а в CdP_2 — в тетраэдрическом окружении; полосы e_3 , e_3 , a_6 , a_7 и a_8 обусловлены колебаниями $\text{Cd}-\text{P}$ в октаэдре.

Спектры отражения монокристаллов ZnAs_2 содержат особенности, обусловленные однофононными резонансами в интервале 200—50 cm^{-1} (рис. 3, B и 4, B). В интервале 200—5000 cm^{-1} пиков отражения не обнаруживается. В поляризации $E \parallel c$ выделяются пики e_2-e_5 , а в поляризации $E \perp c \sim a_4-a_8$. Сопоставляя спектры отражения ZnAs_2 со спектрами $\text{ZnP}_2-C_{2h}^5$ и $\text{ZnP}_2-D_4^3$, видим, что спектры их подобны. Полоса e_2 в ZnAs_2 соответствует полосе e_2 в ZnP_2 , причем в D_4^3 эта полоса не расщеплена (как и в ZnAs_2), а в C_{2h}^5 пик e_2 раздваивается. Полоса e_2 в ZnP_2 обусловлена связями $\text{Zn}-\text{P}$. Как уже отмечалось, в $\text{ZnP}_2-C_{2h}^5$ существуют связи $\text{Zn}-\text{Zn}$, которые влияют на частоту колебаний $\text{Zn}-\text{P}$. Следовательно, это расщепление должно исчезнуть в ZnAs_2 . Эта особенность действительно наблюдается в спектрах ZnAs_2 , пики e_4 и a_4 не расщеплены.

Сопоставление спектров $ZnAs_2$ предпочтительнее сравнивать с $ZnP_2-D_4^8$, так как они больше сходны.

Структура моноклинного $ZnAs_2$ отличается по мотиву от структуры моноклинного ZnP_2 прежде всего отсутствием связи $Zn-Zn$. Атомы As образуют цепочки, параллельные оси c , связанные атомом Zn . Фрагменты этой структуры подобны структуре $ZnP_2-D_4^8$. Каждый атом Zn тетраэдрически координирован четырьмя атомами As , каждый атом As — двумя атомами Zn и двумя атомами As (рис. 5, Б). Спектры $ZnAs_2$ в действительности более похожи на спектры отражения в $ZnP_2-D_4^8$, а не $ZnP_2-C_{2h}^5$.

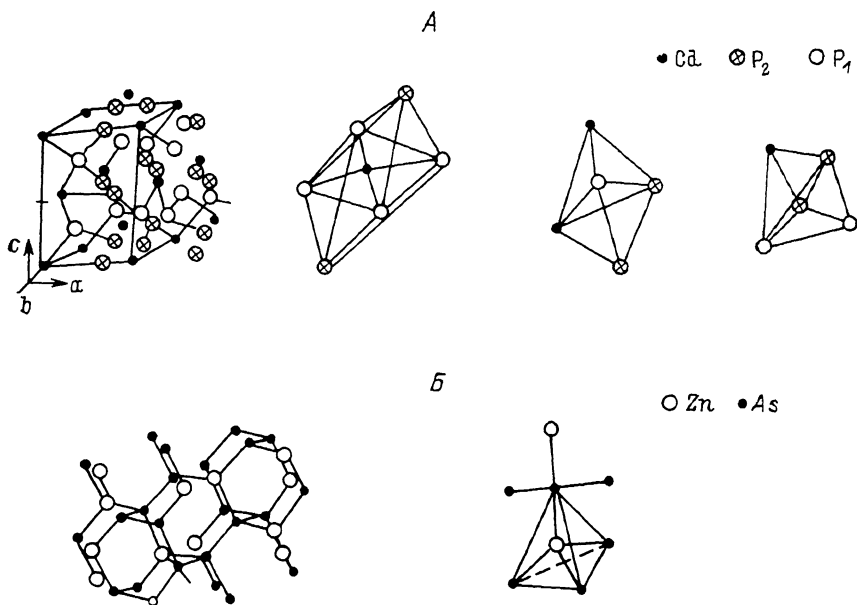


Рис. 5. Фрагменты элементарной ячейки кристаллов CdP_4 (А) и $ZnAs_2$ (Б).

В спектрах однофононного отражения в $ZnAs_2$ высокочастотные полосы (аналоги полос e_1, a_1-a_3 в ZnP_2) не обнаруживаются. Эти полосы должны были быть обусловлены колебаниями атомов $As-As$. Таким образом, связи $As-As$ в $ZnAs_2$ не проявляются в более высокочастотной области по отношению к частотам $Zn-As$, так как атомы мышьяка имеют массу $m_{As}=74.92$, а масса атомов фосфора $m_P=30.97$, т. е. атомы мышьяка в 2 раза тяжелее атомов фосфора. Одновременно с этим среднее расстояние $As-As$ в $ZnAs_2$ равно 2.42 \AA , а $P-P$ в ZnP_2 — 2.167 и 2.222 \AA . Поэтому колебания $As-As$ не обнаруживаются.

Учитывая, что межатомное расстояние $Zn-As$ в $ZnAs_2$ равно 2.47 , а $Zn-P$ в ZnP_2 — 2.397 , отношение межатомных расстояний равно 0.99 , т. е. близко к единице. Следовательно, изменение частоты происходит в основном за счет того, что масса атома As меньше, чем масса атома фосфора, так как масса атомов Zn — величина постоянная в молекулах $ZnAs_2$ и ZnP_2 . Известно, что собственная частота

$$\nu_i \cong (\beta/\mu)^{1/2},$$

где $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-}$ — приведенная масса двух ионов.

В табл. 3 представлены отношения частот для всех обнаруженных полос e_2-e_5 и a_4-a_8 в $ZnAs_2$. Из данных таблицы видно, что отношение частот изменяется в интервале $0.339-0.511$ для полос e_2-e_5 и a_4 и несколько меньше a_8-a_8 . Полученные величины отношения частот с учетом константы β удовлетворительно согласуются с отношением масс атомов $(m_{As}/m_P)^{1/2}$. Последнее подтверждает, что полосы e_2-e_5 и a_4 обусловлены колебаниями молекул $Zn-As$.

В рассматриваемых кристаллах преимущественно ковалентная связь, как в соединениях $A^{III}B^V$, одновременно с этим имеются молекулы катион—анион,

Таблица 3

Отношение частот ИК активных фононов в соединениях ZnP_2 , $ZnAs_2$, CdP_4

$\frac{\nu_i (ZnP_2 - D_4^8)}{\nu_i (ZnP_2 - C_{2h}^2)}$	$\frac{\nu_i (CdP_2 - D_4^8)}{\nu_i (CdP_4 - C_{2h}^2)}$	$\frac{\nu_i (ZnAs_2)}{\nu_i (ZnP_2 - D_4^8)}$
$e_1 - 1.057$	$e_1 - 1.06$	$e_2 - 0.51$
$a_1 - 1.014$	$a_1 - 0.998$	$a_4 - 0.49$
$a_2 - 1.049$	$e_1' - 1.403$	$e_3 - 0.339$
$a_3 - 1.064$	$a_2 - 1.078$	
$e_2 - 0.959$	$e_2 - 1.056$	$a_6 - 0.312$
$e_3 - 1.137$	$e_3 - 0.897$	$a_7 - 0.282$
	$e_3' - 0.819$	$a_8 - 0.259$
	$a_6 - 0.907$	
$e_4 - 1.083$	$a_7 - 0.955$	
$e_5 - 1.008$	$a_8 - 0.905$	
$e_6 - 0.970$		
$e_7 - 1.073$		
$e_8 - 0.753$		
	$a_{10} - 1.163$	
	$a_{11} - 1.169$	
	$a_{12} - 1.131$	
	$a_{14} - 1.174$	
	$a_{15} - 1.27$	
	$a_{16} - 1.286$	

в которых вполне возможна определенная доля ионной связи. Для всех рассматриваемых кристаллов P—P-связь практически полностью ковалентная, отношение

$$L^* = (\nu_{LO}/\nu_{TO})^2 = 1$$

нарушается на 2—3 % для кристаллов CdP_4 . В кристаллах Si и Ge в центре зоны Бриллюэна $\nu_{LO} = \nu_{TO}$, где химическая связь полностью ковалентная, а в кристаллах CdS $[(\nu_{LO}/\nu_{TO})^2 \cong 1.4]$ связь полностью ионная. Для кристаллов $ZnP_2 - C_{2h}^2$ величина L^* для полос с наибольшей силой осциллятора e_3 и a_6 равна 1.09 и 1.16. Подобная оценка для кристаллов $CdP_4 - e_2$ ($L^* = 1.07$), a_6 ($L^* = 1.04$) и $ZnAs_2 - a_2$ ($L^* = 1.23$), a_4 ($L^* = 1.15$) показывает, что в этих кристаллах больший процент ионности наблюдается в $ZnAs_2$ (15—23 %), это согласуется с общепринятой моделью кристаллических структур этих материалов. Действительно, по характеру химической связи $ZnAs_2$ более близок к $ZnP_2 - D_4^8$ и CdP_2 , чем к CdP_4 .

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

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

где N — число ионных пар в элементе объема. 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_s^*/e изменяется от 1 (BN) до 0.3 (GaSb). Для соединений группы $A^{IV}B^V$ использовано представление микроскопического эффективного заряда Сигети для оценки степени ионности (доли ионной связи) с использованием колебательных мод молекул анион—анион (P—P) и катион—катион (Zn, Cd—P). При этом использованы для сравнения полосы, имеющие наибольшую силу осциллятора и идентичную природу происхождения в этих кристаллах. Для оценки e_s^* использованы приведенные эффективные массы молекул P—P, Zn—P и Cd—P, равные 15.48, 21.01, 24.28 соответственно. В кристаллах CdP_4 для полос $a_1, e_1, e_2^*/Ze$ равно 0.14 и 0.16, а для полос a_6 (связи Cd—P) и e_2 равно 0.26 и 0.32, это изменение равно 19 %. Для соединения $CdP_2, e_2^*/Ze$ (P—P) равно 0.53, а для Cd—P-связей (полосы e_2, e_3, a_8) e_s^*/Ze равно 0.79. Это изменение составляет ~0.33 %. Таким образом, так как атомы Cd имеют электронную структуру $4d^{10}s^2$, указывающую на тетраэдрическую координацию, участие

s-орбиталей в отдельной Cd—P₁-связи и Cd—P₂-связи различное и равно 35—33 и 17—8 % соответственно. Эти данные вполне удовлетворительно согласуются между собой. В кристаллах ZnP₂—C_{2h}⁵ e_s^{*}/Ze равно 0.52 и 0.57 (0.64) соответственно для полос e₁ (a₁) и e₃ (a_g), что свидетельствует о более слабом изменении ~6—8%-й химической связи в молекулах P—P и Zn—Zn. Это и не удивительно, в тетраэдрическом окружении атом Zn имеет и связь Zn—Zn, поэтому в молекуле Zn—P изменяется перекрытие электронных волновых функций. Можно отметить, что изменение в ZnP₂—C_{2h}⁵ e_s^{*}/Ze для молекул P—P и Zn—P, равное 6—8 %, является следствием слабого изменения e_s^{*}/Ze для Zn—P-молекулы по сравнению с e_s^{*}/Ze (ZnP₂—D₄⁸ — полоса e₃).

Список литературы

- [1] Сырбу Н. Н., Стамов И. Г., Радауцан С. И. // Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. 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] Сырбу Н. Н. Оптоэлектронные свойства соединений A^{IV}B^{VI}. Кишинев, 1983.
- [7] Neuman H., Sobota H., Syrbu W. N., Riede V. // Phys. St. Sol. 1983. V. 115. N 12. P. K55—K57.
- [8] Сырбу Н. Н., Хачатурова С. Б. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 9. С. 2687—2700.
- [9] Horn I. // Bull. Acad. Pol. Sci. Sci. Chem. 1969. V. 17. N 3. P. 69—74.

Кишиневский политехнический институт им. С. Лазо

Получена 3.12.1990
Принята к печати 5.12.1990