

ИК КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ GeP

Сырбу Н. Н., Лукин А. Н., Заднипру И. Б.

Исследованы ИК колебательные спектры кристаллов GeP в поляризациях $E \parallel C$ и $E \perp C$ в области $50-4000 \text{ см}^{-1}$. Рассчитаны контуры спектров отражений и определены параметры фононов, статическая и динамическая диэлектрические постоянные (ϵ_∞ и ϵ_0). Рассчитаны эффективный заряд Сиггети, динамический эффективный заряд Борна и относительные заряды катионов и анионов. Проведено сравнение колебательных спектров GeP и SiAs. Показано, что в этих двух материалах разная степень ионности имеет место при ориентации светового поля вдоль и перпендикулярно оси C кристаллов.

Интерес к свойствам GeP (SiP) возрос в начале 70-х годов в связи с валентностью в металлических и неметаллических соединениях. Согласно [1], валентности атомов в металлическом соединении должны быть ненасыщенными, а валентности в неметаллическом соединении насыщенными. Это — следствие содержания в этих материалах (неметаллических) анионообразователя, т. е. элемента с высокой электроотрицательностью аниона в соединении.

Исследования кристаллов $A^{IV}B^V$ показали, что они содержат девять валентных электронов на одну формульную единицу и хотя являются изоэлектронными аналогами соединений $A^{III}B^{VI}$, полной аналогии в свойствах нет. В кристаллах $A^{III}B^{VI}$ наблюдается большая ионность химической связи. Характер химической связи в кристаллах $A^{IV}B^V$ (GeP) практически не изучен.

Исследование динамики кристаллической решетки в материалах GeP и SiP (SiAs) важно по причине того, что в современной технологии приборов при больших уровнях легирования германия и кремния фосфором (аналогично и мышьяком) возможно образование комплексов Ge—P и Si—P в кристаллах германия и кремния. Зная колебательные спектры кристаллов GeP, можно более надежно изучать образование комплексов Ge—P в GeP путем выявления колебательных частот этих комплексов. Работы по изучению полярных колебательных мод в GeP нам не известны.

В данной работе исследованы инфракрасные колебательные спектры кристаллов GeP в интервале $50-4000 \text{ см}^{-1}$ в поляризациях $E \parallel C$ и $E \perp C$. С помощью дисперсионных соотношений рассчитаны контуры спектров отражения и определены основные параметры. Из известных соотношений частот и диэлектрических параметров определены эффективный заряд Сиггети, динамический эффективный заряд Борна и относительные заряды анионов и катионов. Показано, что степень ионности различается вдоль направлений $E \parallel C$ и $E \perp C$. Спектры отражения измерены на установках Spesord M-80 ($4000-200 \text{ см}^{-1}$) и КСДИ-82 ($250-50 \text{ см}^{-1}$). Кристаллы получены методом зонной кристаллизации, имеют размеры $1 \times 1 \times 2 \text{ см}$, легко скалываются по плоскости (100).

Соединение GeP кристаллизуется в моноклинной решетке C_{2h}^3 с параметрами $a=15.14$, $b=3.63$, $c=9.19 \text{ \AA}$ и $\beta=101.1^\circ$. В элементарной ячейке содержится 12 атомов [2].

В центре зоны Бриллюэна фононы распределяются по неприводимым представлениям фактор-группы C_{2v} кристалла:

$$\Gamma = 9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u.$$

Фононы симметрий A_g и B_g активны в рамановском рассеянии, а симметрий A_u и B_u — в ИК поглощении и отражении.

Спектры отражения GeP в области $50-4000 \text{ см}^{-1}$ в поляризациях $E \parallel C$ и $E \perp C$ содержат 6 пиков (рис. 1, кривые 1—6). Структура пиков поляризована.

Для определения параметров фононов контуры спектра отражения рассчитаны по дисперсионным соотношениям:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{\epsilon_\infty(\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2)}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j}, \quad (1)$$

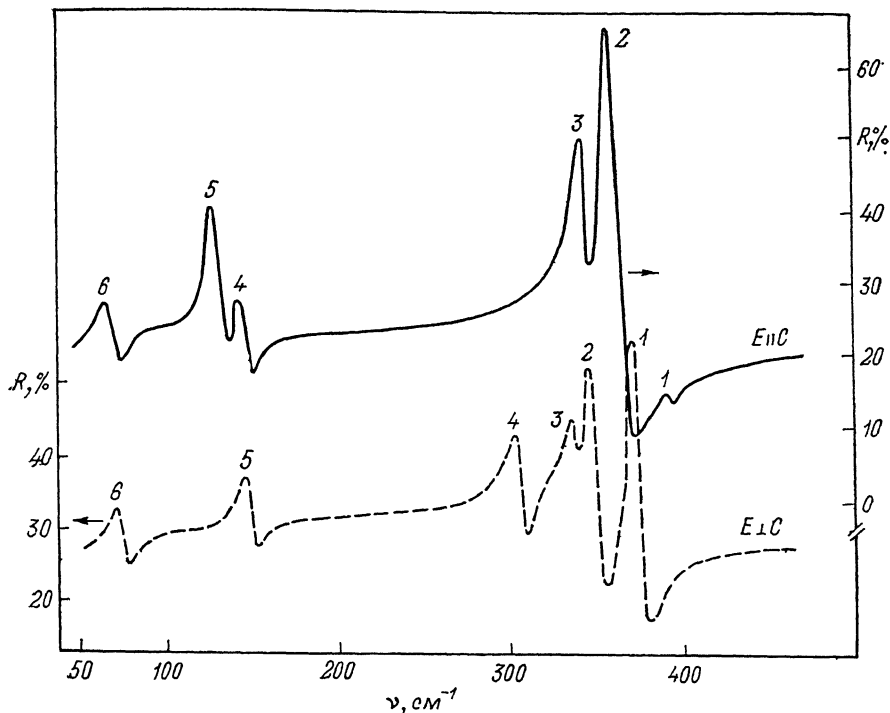


Рис. 1. Спектры отражения кристаллов GeP.

где ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая постоянная, ω_{Lj} , ω_{Tj} — продольные и поперечные частоты, Γ_j — параметр затухания, f_j — сила осциллятора, — порядковый номер осциллятора,

$$R(\omega) = \left| \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right|^2, \quad n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}, \quad \epsilon_0 = \epsilon.$$

Параметры осцилляторов были подобраны таким образом, чтобы получить полное совпадение расчетных кривых с экспериментальными. Частотные зависимости $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ для обеих поляризаций представлены на рис. 2. Мнимая и действительная части диэлектрической постоянной получены на основе параметров фононов, приведенных в табл. 1.

Из сравнения спектров отражения кристаллов GeP и SiAs [3] видно, что они обладают сходством. Учитывая аналогию спектров отражения, изоморфность этих двух материалов и близкие значения массы молекул SiAs (103) и GeP (103.5), можно приписать некоторым колебательным модам одинаковую природу. В поляризации $E \parallel C$ в кристаллах GeP наблюдаются полосы 2 и 3 при частотах 360 и 350 см^{-1} , которые являются аналогами полос 374 и 361 см^{-1} в кристаллах SiAs. Полосы 134 см^{-1} в GeP и 135.5 см^{-1} в SiAs являются аналогами, так же как и полоса 303 см^{-1} в поляризации в $E \perp C$ является аналогом 313 см^{-1} в SiAs. Квадрат отношения этих частот равен 0.93—0.97 (табл. 2), что вполне удовлетво-

рительно согласуется с отношением масс молекул SiAs и GeP ($M_{\text{SiAs}}/M_{\text{GeP}} = 0.99$). Таким образом, можно считать, что эти частоты обусловлены колебаниями молекул Ge—P и Si—As в кристаллах GeP и SiAs соответственно. Одновременно с этим можно отметить, что имеется другая группа фоновых полос, квадрат отношения частот которых равен 0.75—0.76 (табл. 2). Эти полосы мы считаем обусловленными колебаниями мостика Ge—Ge—P (As—Si—Si), так как в этих

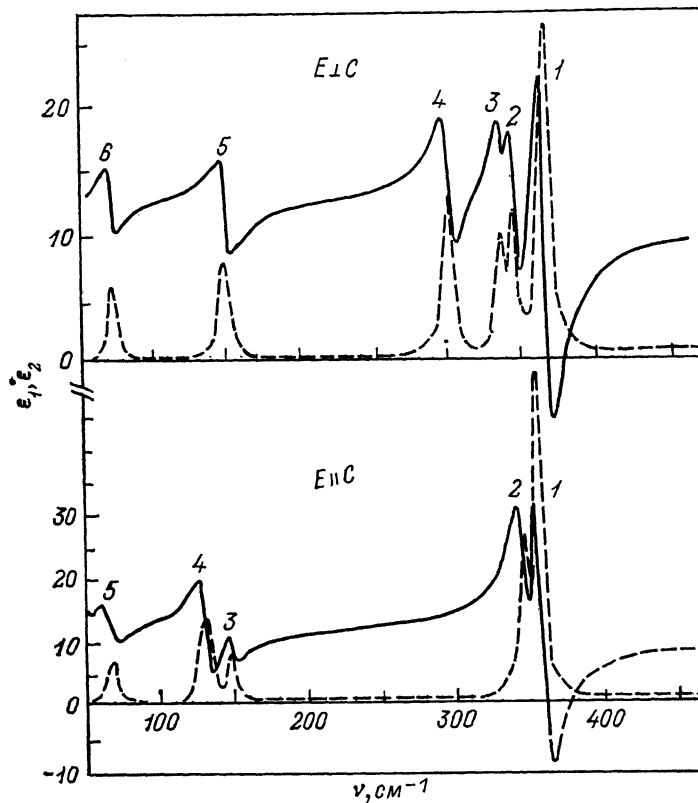


Рис. 2. Частотная зависимость ϵ_1 и ϵ_2 кристаллов GeP.

молекулах увеличение массы будет существенно сказываться. Увеличение массы молекулы P—2Ge по отношению к As—2Si приводит к смещению полос в длинноволновую область, что уменьшает отношение частот. Структура SiAs и GeP

Таблица 1
Параметры фононов в кристаллах GeP

№ полос	ν_0	ν_{LT}	Γ	$f_j \cdot 10^{-2}$	ϵ_1	ϵ_2	$4\pi f_j$	
1	369	10.0	7.0	2.62	10.0	11.0	0.329	$E \perp C$ $\epsilon_\infty = 6.0$ $\epsilon_0 = \epsilon_\infty + 4\pi \sum_{j=1}^6 f_j$
2	346.5	8.0	5.0	2.23	4.0	24.0	0.280	
3	339	3.0	5.0	0.85	8.0	35.0	0.107	
4	303	6.5	8.5	2.07	7.0	22.0	0.26	
5	150.5	2.5	7.0	1.60	10.0	15.0	0.201	
6	75.0	1.5	5.0	1.90	9.0	13.0	0.242	
1	396	2.0	1.0	0.03				$E \parallel C$ $\epsilon_\infty = 4.9$ $\epsilon_0 = \epsilon_\infty + 4\pi \sum_{j=1}^6 f_j$
2	360	15.0	6.0	3.0	9.0	10.0	0.46	
3	350	5.0	7.0	1.10	14.0	30.0	0.14	
4	152	2.0	7.0	1.03	8.0	11.0	0.13	
5	134	4.0	6.5	2.36	12.0	16.0	0.29	
6	72.0	3.5	9.0	3.6	7.0	13.0	0.46	

Квадрат отношения колебательных частот
кристаллов GeP к SiAs

№ полос	E C		E ⊥ C	
	$\omega_0^{\text{GeP}}/\omega_0^{\text{SiAs}}$	$(\omega_0^{\text{GeP}}/\omega_0^{\text{SiAs}})^2$	$\omega_0^{\text{GeP}}/\omega_0^{\text{SiAs}}$	$(\omega_0^{\text{GeP}}/\omega_0^{\text{SiAs}})^2$
2/5'	360/374	0.93	303/313	0.94
	350/361	0.94		
	134/135.5	0.97		
4/3'	152/174	0.76	369/423	0.76
			346/400.4	0.75
			339/391	0.75

слоистая. Каждый слой SiAs состоит из искаженных октаэдров мышьяка, соединенных остриями. Внутри октаэдров имеется по 2 атома кремния, каждый из которых окружен как элемент 4-ой группы, т. е. имеет тетраэдрически расположенные 3 атома мышьяка и 1 атом кремния [2]. Колебательные моды атомов Si и Ge также, возможно, присутствуют в спектрах. Отношение масс $M_{\text{Ge}}/M_{\text{Si}}=2.58$, что вполне удовлетворительно согласуется с отношением квадратов частот $(122/72)^2=2.8$. В поляризации E ⊥ C в кристаллах SiAs [3] обнаружено большее число колебательных мод, чем в GeP, поэтому в длинноволновой области не все колебательные моды обоих кристаллов можно сопоставить.

В полупроводниковых кристаллах продольные и поперечные колебательные моды определяются следующим соотношением:

$$4\pi^2c^2 \sum_{j=1}^N (v_{L0j}^2 - v_{T0j}^2) = \frac{4\pi e^2 N}{V} \left[\frac{(Z_{\text{Ge}} e^*)^2}{M_{\text{Ge}}} + \frac{(Z_{\text{P}} e^*)^2}{M_{\text{P}}} \right], \quad (2)$$

где c — скорость света, e — заряд электрона, V — объем элементарной ячейки, N — количество атомов в элементной ячейке, M_{Ge} и M_{P} — массы атомов германия и фосфора. Используя это условие и условие электронейтральности, можно определить эффективные заряды катионов и анионов. Для обеих поляризаций кристаллов GeP и SiAs определены эффективный заряд Сиггети

$$e_s^*/Ze = \frac{3\sqrt{\epsilon_\infty}}{\epsilon_\infty + 2} \quad (3)$$

и динамический борновский заряд. Для определения относительного эффективного заряда катионов и анионов мы использовали соотношение

$$\epsilon_\infty - 1 = \frac{2}{x + x^2},$$

Т а б л и ц а 3

Параметры эффективных зарядов GeP и SiAs

Поляризация	Кристалл	$\frac{e_s^*}{Ze} = \frac{3\sqrt{\epsilon_\infty}}{\epsilon_\infty + 2}$	$\epsilon_\infty - 1 = \frac{2}{x + x^2}$ $x = \frac{e_s^*}{Z_{\text{эфф}}e}$	$\frac{e_B^*}{Ze}$	$\frac{Z}{Z_{\text{эфф}}}$
E C	GeP	0.92	0.19	-2.42	P — 0.21 Ge — 0.68
		0.96	0.31	-2.56	P — 0.32 Ge — 0.48
E ⊥ b, E ⊥ C	SiAs	0.86	0.24	-1.98	As — 0.28 Si — 0.54
		0.93	0.32	-2.14	As — 0.34 Si — 0.88

где $x = e_s^*/Z_{эфф} e$, которое выполняется для многих бинарных и сложных полупроводниковых соединений [4, 5]. В этих материалах это соотношение также выполняется. В случае двух компонентных кристаллов использовать эти условия вовсе не обязательно, достаточно воспользоваться условием электронейтральности и соотношением (2). В данной работе мы воспользовались условием (3), чтобы выразить относительный эффективный заряд катионов и анионов и для удобного сравнения этих величин других материалов. В кристаллах GeP и SiAs высокочастотная диэлектрическая постоянная ϵ_∞ определена по величине коэффициента отражения в области 4000—3000 см⁻¹. Для обеих поляризаций и кристаллов ϵ_∞ отличается на небольшую величину (табл. 3). Последнее приводит к различию величины $e_s^*/Z_{эфф}^e$ для обеих поляризаций. Сумма квадратов частот в SiAs в поляризациях $E \parallel C$ и $E \perp C$ равна соответственно 1.78 и 3.13. В кристаллах GeP в поляризациях $E \parallel C$ и $E \perp C$ сумма квадратов частот равна 2.5 и 1.67.

Полученные относительные эффективные заряды ионов фосфора и германия в обеих поляризациях различаются. Ионы германия имеют большую степень ионности в поляризации $E \parallel C$, чем в $E \perp C$, а ионы фосфора — наоборот (табл. 3). Для кристаллов кремния картина несколько иная: степень ионности ионов кремния в поляризации $E \perp C$ больше, чем в поляризации $E \parallel C$. Такая же ситуация и для ионов мышьяка. Одновременно следует отметить, что степень ионности в SiAs выше, чем в GeP.

Таким образом, полученные результаты наглядно показывают, что в материалах SiAs и GeP катионы Si и Ge, так же как анионы P и As, поляризуются, по-разному слабым электрическим полем и дают разный вклад в диэлектрические постоянные этих веществ.

Список литературы

- [1] Hulliger F., Mooser E. // J. Phys. Chem. Sol. 1963. V. 24. N 2. P. 283—285.
- [2] Wadstan T. // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. N 2. P. 393—394.
- [3] Сырбу Н. Н., Лукин А., Заднипру И. Б., Бурка А. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 5. С. 783—791.
- [4] Wakamura K., Ogawa T., Arai T. // Japan. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. N19-3. P. 249—254.
- [5] Lutz H. D., Waschenlach G., Kleche G., Haeuseler H. // J. Sol. St. Chem. 1983. V. 48. N 2. P. 196—208.

Кишиневский
политехнический институт им. С. Лазо

Получена 10.04.1991
Принята к печати 18.04.1991