ІЗОТОПНІ ЕФЕКТИ В СПЕКТРАХ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЯННЯ СВІТЛА ГІРОТРОПНИХ КРИСТАЛІВ ДИФОСФІДІВ ЦИНКУ ТА КАДМІЮ

С. Гарасевич, П. Коренюк, О. Слободянюк, З. Янчук
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
просп. Глушкова, 6, Київ, 03022, Україна

(Отримано 2 лютого 2000 р.)

Досліджено спектри комбінаційного розсіяння світла ізотопно чистих гіротропних кристалів дифосфіду цинку ZnP_2 та кадмію CdP_2. Продемонстровано очікувану неелементарність ряду ліній КРС. Підтверджено, що атоми металу практично не беруть участі у високочастотних оптичних коливаннях, і показано, що серед низькочастотних коливних мод є такі, у яких рухаються практично лише атоми металу. Вивчено вплив ізотопного заміщення на ефекти просторової дисперсії в динаміці ґратки. При цьому підтверджено колективний характер й елементарність збуджень кристалічної ґратки, які мають відмінний від нуля кутовий момент і здатні обмінюватись ним з електромагнетним полем у процесі КРС.

Ключові слова: комбінаційне розсіяння світла, ізотопні ефекти, гіротропні кристали, просторова дисперсія, динаміка ґратки.

PACS number(s): 78.30.–j, 31.30.Gs

I. ВСТУП

Можливість дослідження речовин зі зміненим ізотопним складом суттєво підвищує інформативність оптичної спектроскопії, особливо коливальної спектроскопії. Останнім часом опубліковано ряд праць, присвячених спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (КРС) одноелементних моноізотопних напівпровідників, таких, як германій та алмаз, у яких поряд із давно відомими ізотопічними ефектами спостерігали й нові, зокрема зв'язані з так званим ізотопним розупорядкуванням [1,2]. У цій праці ми вперше дослідили спектри КРС ізотопно чистих гіротропних кристалів дифосфіду цинку ZnP_2 та кадмію CdP_2. Саме на тетрагональних гіротропних кристалах ZnP_2 та CdP_2 на сьогодні отримано найбільше експериментальних даних щодо обміну моментом імпульсу між електромагнетним полем і кристалічною ґраткою й ефектів просторової дисперсії в динаміці ґратки. Водночас складність кристалічної ґратки цих кристалів зумовлює складність їхнього фононного спектра, який до цього часу повністю не розшифрований. Метою нашої роботи є уточнення існуючих уявлень про динаміку кристалічної ґратки цих кристалів, а також вивчення впливу ізотопного заміщення на ефекти просторової дисперсії в динаміці ґратки.

II. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Обидва ізоструктурні йонно–ковалентні широкозонні напівпровідники ZnP_2 та CdP_2 (точкова група 422), прозорі в червоній ділянці спектра, дають виняткову можливість дослідження особливостей динаміки ґратки методами КРС. Завдяки таким властивостям кристалів, як сильна анізотропія механічних властивостей (легко сколюються в XY–площині), сильна гіротропія (обертальна здатність на довжині хвилі 633 нм на порядок більша від кварцу), достатньо вузькі лінії в спектрах навіть при кімнатних температурах, є можливість порівнювати спектри обох кристалів з близькими фізичними властивостями.

Кристали ZnP_2 та CdP_2 можуть існувати в правій та лівій енантіоморфних модифікаціях з просторовими групами $P4_12_12$ та $P4_32_12$ відповідно. Елементарна комірка вміщує 24 атоми. У центрі зони Бріллюена 69 оптичних фононів можуть бути класифіковані відповідно до незвідних представлень точкової групи 422 так: $\Gamma_{\text{опт}} = 9A_1 + 8A_2 + 9B_1 + 9B_2 + 17E$. Моди симетрії A_2 активні тільки в ІЧ–поглинанні. Таким чином, можна очікувати 61 лінію в КРС, ураховуючи можливі розщеплення двічі вироджених E–мод завдяки далекодіючому кулонівському потенціялові або просторовій дисперсії [3,4].

Монокристали ZnP_2 та CdP_2 вирощували на кафедрі експериментальної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка з газової фази при переносі сублімованої речовини в полі температурного ґрадієнта. Для цього попередньо очищену шляхом багаторазової пересублімації речовину завантажували у кварцові ампули, відкачані до тиску 10^{-5} мм рт. ст. Ампули вміщували в горизонтальну трубчасту піч з 12 незалежно керованими зонами нагрівання. При перепаді температур порядку $20^\circ \div 30^\circ$ між "гарячою" та "холодною" зонами швидкість переносу сублімованої речовини досягала 100 мг/год для CdP_2 та 25 мг/год для ZnP_2. Одержані монокристали мали пінакоїдальну габітусну форму і розвинені природні грані поясів [100] та [110]. Наявність природних граней дозволяла сколюванням по площинах спайности [001], різанням та поліруванням спеціяльно відібраних монокристалів високої оптичної якости виготовляти зразки необхідної кристалографічної орієнтації розмірами приблизно $6 \times 4 \times 4$ мм^3. Спектри КРС вимірювали на зразках дифосфідів цинку й кадмію з природним умістом ізотопів металу (таблиця 1) $^{Natur}ZnP_2$ і $^{Natur}CdP_2$ відповідно та тільки з одним ізотопом металу ($^{64}ZnP_2$ і $^{114}CdP_2$). Оскільки в природі існує лише один стабільний ізотоп фосфору, то кристали $^{64}ZnP_2$ і $^{114}CdP_2$ є ізотопно чистими або моноізотопними.

Cd		Zn	
Атомні одиниці	%	Атомні одиниці	%
106	1.4	**64**	**50.9**
108	1.0	66	27.3
110	12.8	67	3.9
111	13.0	68	17.4
112	24.2	70	0.5
113	12.3		
114	**28.0**		
116	7.3		
M^N=112.47		M^N=65.4	

Таблиця 1. Поширеність у природі ізотопів кадмію та цинку.

Спектри КРС у цифровій формі отримані на спектрометрі з потрійним монохроматором фірми Coderg, оснащеним охолоджуваним фотоелектронним помножувачем та системою лічби фотонів при збудженні КРС гелій–неоновим лазером ($\lambda = 633$ нм) в ділянці прозорости. Півширина апаратної функції спектрометра становила ~ 0.5–0.6 см$^{-1}$ згідно з прямими вимірами лазерної лінії. Для вимірювання циркулярного дихроїзму (ЦД) КРС застосовували методику диференціяльної спектроскопії нормальних хвиль [5, 6]. Вимірювання виконували при кімнатній температурі, оскільки вже при кімнатній температурі лінії КРС мають півширину, рівну або меншу від півширини апаратної функції спектрометра, а також для того, щоб забезпечити найкращі умови для поляризаційних вимірювань.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведено низькочастотні ділянки оглядових спектрів КРС природного й моноізотопного кристалів ZnP_2, де добре видно, що лінії спектра $^{64}ZnP_2$ зсунуті на різні величини в бік вищих частот без помітної зміни їхньої півширини. Положення високочастотних ліній залишається незмінним, що видно з фрагментів спектрів, поданих на рис. 2. Оскільки форма ліній КРС у кристалах добре апроксимується функцією Лоренца, положення ліній у спектрі частот визначали шляхом апроксимації кривими Лоренца контурів ліній, зареєстрованих при мінімальній півширині апаратної функції, з мінімальним кроком спектрометра (0.125 см$^{-1}$) та при збільшеному часі накопичення в кожній точці для поліпшення відношення сигнал/шум.

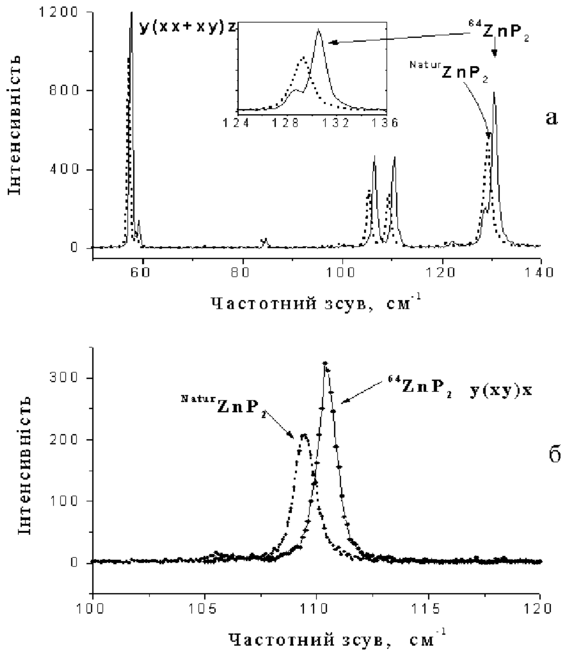

Рис. 1. Низькочастотні фраґменти спектрів КРС кристалів $^{Natur}ZnP_2$ та $^{64}ZnP_2$: а) у геометрії $y\,(xx + xy)\,z$; б) у геометрії $y\,(xy)\,x$.

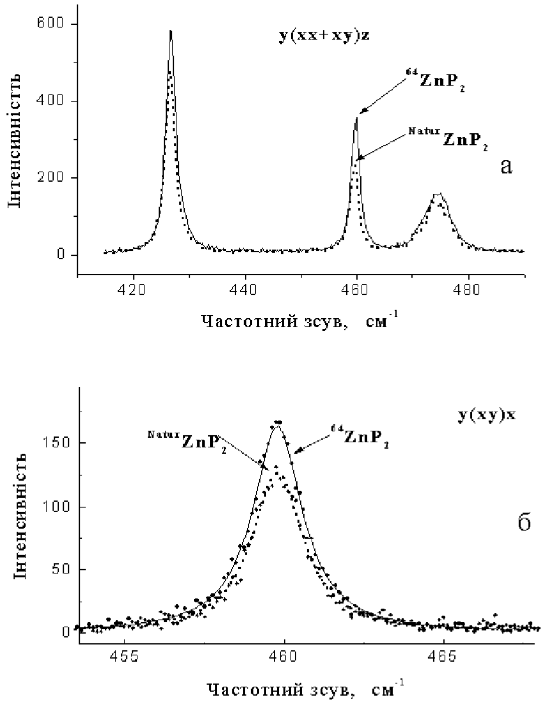

Рис. 2. Високочастотні фраґменти спектрів КРС кристалів $^{Natur}ZnP_2$ та $^{64}ZnP_2$: а) у геометрії $y\,(xx + xy)\,z$; б) у геометрії $y\,(xy)\,x$.

Частоти ν_N, см$^{-1}$	Зсуви $\nu_N - \nu_M$, см$^{-1}$	Пів–ширини $\Delta\nu$, см$^{-1}$	Симетрія ліній	Частоти ν_N, см$^{-1}$	Зсуви $\nu_N - \nu_M$, см$^{-1}$	Пів–ширини $\Delta\nu$, см$^{-1}$	Симетрія лінії
ZnP_2				CdP_2			
57.4	−0.3	0.6	A_1	72.2	0.3	0.6	A_1
84.3	−0.5	0.7	E	73.9	0.3	1.3	B_2
99.5	−0.8	1.2	E	90.0	0.5	1.0	A_1
105.5	−1.0	0.9	B_1	92.9	0.2	0.8	E
109.4	−1.1	1.0	B_1, B_2, E	242.3	0.3	6.5	A_1
129.2	−1.3	1.5	B_1	307.2	0.15	3.6	B_2
459.7	0	2.0	E	449.3	0	1.7	B_2

Таблиця 2. Частоти, ізотопні зсуви, півширини та типи симетрії деяких ліній КРС кристалів ZnP_2 та CdP_2.

У таблиці 2 подані частоти ν_0 деяких найхарактерніших ліній у спектрах КРС природних кристалів ZnP_2 та CdP_2, а також їх ізотопні зсуви $\nu_0 - \nu_M$, півширини $\Delta\nu$ і тип симетрії. Зсуви ліній у ZnP_2 та CdP_2 мають протилежний знак відповідно до того, що ^{64}Zn є найлегшим ізотопом, а ^{114}Cd — один із найважчих. Наявність зсуву вказує, що атом металу бере участь у формуванні цієї моди, а його величина відбиває його відносний внесок в енерґію відповідної моди. Високочастотні лінії не виявляють ізотопних зсувів. Це означає, що внесок атомів металу у формування високочастотних мод кристалів ZnP_2 та CdP_2 практично відсутній. Це підтверджує висунуті раніше припущення про те, що ці лінії зумовлені виключно коливанням атомів фосфору, оскільки їхні положення в спектрах кристалів ZnP_2 та CdP_2 близькі одне до одного [7]. Найбільші зсуви спостерігаються для ліній коливальних мод в області 100 см$^{-1}$, що вказує на найбільшу участь атомів металу у формуванні цих мод. Максимально можливе значення зсуву може бути досягнуто тоді, коли в цій моді беруть участь тільки атоми металу. Оскільки при заміні одного ізотопа іншим силові константи можна вважати незмінними, величину максимального можливого відносного зсуву ліній КРС можна записати формулою:

$$\frac{\nu_0 - \nu_M}{\nu_0} = 1 - \sqrt{\frac{M^N}{M^I}}, \qquad (1)$$

де M^N — усереднена атомна маса для природної суміші ізотопів, а M^I — атомна маса одного з ізотопів, яким збагачено суміш. Для $^{64}ZnP_2$ ця величина складає $-0.010793 \cong -1.1\%$, а для $^{114}CdP_2$ — $+0.0067553 \cong 0.68\%$. Певний інтерес становить і величина максимально можливого відносного зсуву для випадку, коли разом рухаються групи атомів, що відповідають цілим формульним одиницям ZnP_2 (або CdP_2) без внутрішнього руху всередині цих груп. Одним із варіянтів такого руху може бути, наприклад, рух чотирьох формульних одиниць елементарної комірки в протифазі щодо чотирьох інших. Для ZnP_2 та CdP_2 ці величини становлять відповідно $-0.00543 \cong 0.55\%$ та $+0.00437 \cong 0.44\%$. Наприклад, лінія 84.3 см$^{-1}$ у спектрі КРС ZnP_2 демонструє саме такий зсув.

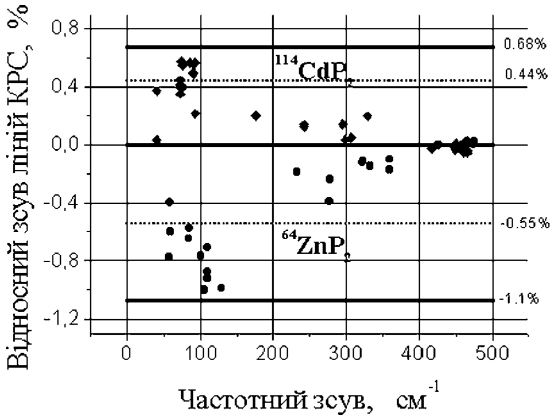

Рис. 3. Відносний ізотопний зсув ліній у спектрах КРС $^{64}ZnP_2$ та $^{114}CdP_2$.

На рис. 3 наведено величини відносних зсувів для всіх ліній КРС моноізотопних кристалів $^{64}ZnP_2$ та $^{114}CdP_2$, що спостерігалися у спектрах різних геометрій. Суцільні горизонтальні прямі на цих графіках відповідають максимально можливим відносним зсувам, якщо рухаються лише атоми металу, а пунктирні прямі — максимально можливим відносним зсувам, якщо рухаються цілі формульні одиниці. Жоден із зареєстрованих зсувів не перевищує обчислених вище граничних величин, можливих для руху атомів металу, але для ряду ліній у спектрах КРС $^{64}ZnP_2$ та $^{114}CdP_2$ відносна величина зсуву наближається до них. Це лінії поблизу 105.5, 109.4 та 129.2 см$^{-1}$ у спектрах $^{64}ZnP_2$ та поблизу 73.9, 90 см$^{-1}$ у спектрах $^{114}CdP_2$. Таким чином, можна вважати, що в рухах ґратки з такими власними частотами беруть участь переважно атоми металу. Ці факти суперечать інтерпретації природи низькочастотних мод у цих кристалах, висунутій у праці [7], де вони пов'язуються з рухами так званих шарових пакетів, атоми яких зв'язані між собою сильніше, ніж з атомами інших шарів. Максимальна зміна частоти такої моди внаслідок ізотопного заміщення атома металу не повинна перевищувати граничної величини для формульної одиниці. Експеримент показує, що більшість низькочастотних ліній КРС виявляє більші зсуви.

Порівняння положення ліній у різних геометріях для моноізотопних і природних зразків дає експериментальне підтвердження неелементарности ряду ліній КРС, як і припускалося раніше. Вона виявилась у різній величині зсувів ліній, що відповідають різним модам ґратки завдяки різному ступеневі участи атомів металу в цих модах. Найяскравішим прикладом є поведінка коливальних мод із частотами, близькими до 129 см$^{-1}$ у дифосфіді цинку. У спектрі зразка $^{\rm Natur}$ZnP$_2$ спостерігаються один пік з доволі симетричним контуром з півшириною 1.6 см$^{-1}$ і максимумом при 129.2 см$^{-1}$ (рис. 1a). Положення цього піка визначається масою атомів, що беруть участь у рухах мод з частотами 129.2 см$^{-1}$, усередненою за природною сумішшю ізотопів, та відповідними силовими константами. У спектрі КРС моноізотопного зразка ^{64}ZnP$_2$ спостерігається два піки з частотами 128.4 та 130.5 см$^{-1}$ і півширинами 1.6 см$^{-1}$ та 1.4 см$^{-1}$. Цей факт може бути пояснений тим, що ступінь участі атомів металу в різних модах, власні частоти яких збігались у $^{\rm Natur}$ZnP$_2$, є різним і заміна усередненої за природною сумішшю ізотопів маси атома цинку M^N=65.4 масою ізотопа M^I=64 при незмінних силових константах по–різному відбивається на власних частотах цих мод, що зумовлює різні за величиною зсуви піків КРС у спектрі моноізотопного зразка ^{64}ZnP$_2$. Різні величини ізотопічних зсувів для різних геометрій спостереження найбільш низькочастотних ліній 39 см$^{-1}$ (CdP$_2$) та 57.5 см$^{-1}$ (ZnP$_2$) підтверджують припущення про неелементарність цих ліній, зроблені в працях [3, 4, 7].

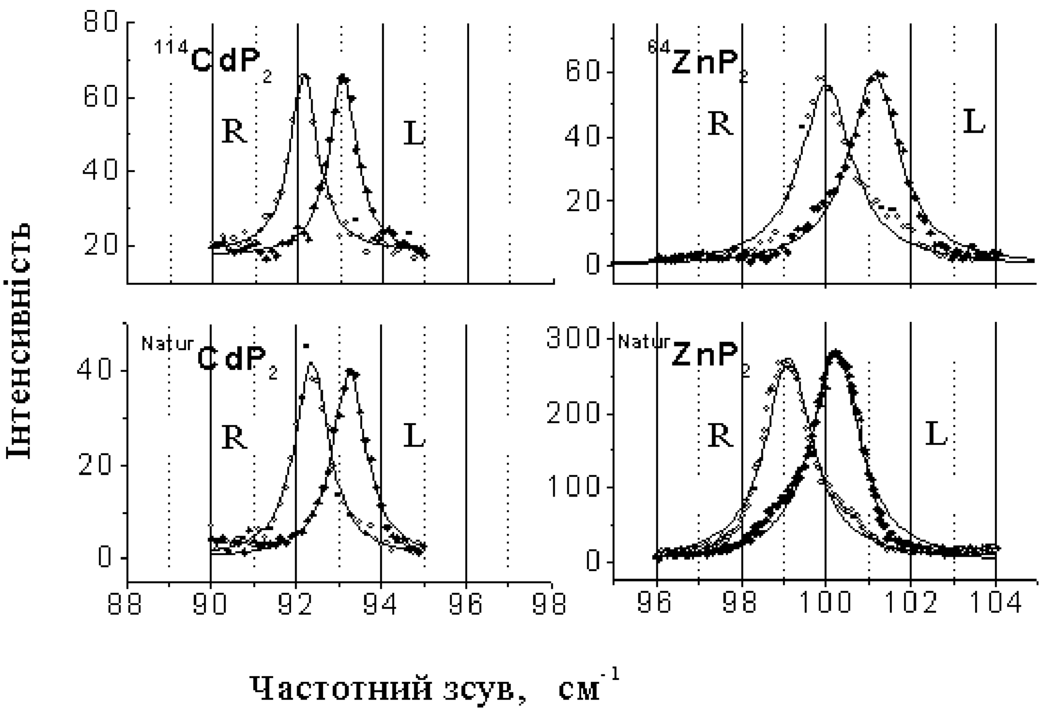

Рис. 4. Низькочастотні E–дублети в спектрах КРС кристалів природних та моноізотопних CdP$_2$ та ZnP$_2$ при збудженні правим (R) та лівим (L) циркулярно поляризованим світлом.

Той факт, що нам не вдалося спостерігати зміну півширини ліній, пов'язану зі зміною ступеня ізотопного розупорядкування, може бути пояснений такими обставинами. По–перше, у кристалі, що є хемічною сполукою з трьома атомами у формульній одиниці, з яких лише один може бути представлений різними ізотопами, слід очікувати менший вплив цього розупорядкування порівняно з моноелементними кристалами типу германію та алмазу. По–друге, природна півширина багатьох ліній КРС менша за спостережувану (наприклад, півширина лінії інфрачервоного поглинання в кристалі CdP$_2$ для E–моди 93 см$^{-1}$ не перевищує 0.3 см$^{-1}$), отже зміни півширин, які не виводять ці півширини за межі півширини апаратної функції, не можуть бути зареєстровані в наших експериментах.

Вплив ізотопного заміщення на ефекти просторової дисперсії в динаміці ґратки вивчали на E–дублетах поблизу 93 см$^{-1}$ в кристалах CdP$_2$ та поблизу 100 см^1 в кристалах ZnP$_2$, які відомі як найяскравіші приклади прояву основних ефектів просторової дисперсії першого порядку в спектрах КРС. А саме, циркулярного дихроїзму КРС, що полягає в залежності перерізу розсіяння від знака циркулярної поляризації падаючого на кристал в напрямку оптичної оси світла, і залежности розщеплення цих дублетів від величини та напряму хвильового вектора елементарного збудження кристалічної ґратки. Раніше було встановлено, що розщеплення цих дублетів повністю зумовлено просторовою дисперсією [8]. На рис. 4 показано низькочастотні E–дублети в спектрах КРС кристалів природних та моноізотопних CdP_2 та ZnP_2 при збудженні правим та лівим циркулярно поляризованим світлом. Ці дублети в спектрах моноізотопних кристалів зсунуті як ціле щодо свого положення в природних кристалах приблизно на $+0.2$ см$^{-1}$ для CdP_2 та -0.8 см$^{-1}$ для ZnP_2. Величини розщеплення та півширини при цьому не змінюються. Це є незаперечним підтвердженням того, що ці дублети належать коливальним модам усього кристала, за всіма ознаками елементарним. Величина ЦД КРС при цьому не змінюється. Це цілком узгоджується з уявленням про те, що ЦД КРС є типовим колективним ефектом просторової дисперсії, властивим малим хвильовим векторам. Отже, обмін кутовим моментом, спектроскопічним проявом якого є ЦД КРС, відбувається між електромагнетним полем і кристалом у цілому.

Ізотопне розупорядкування, що має місце в кристалах із природним умістом ізотопів металу (найближчим до максимально можливого є кристали $^{Natur}ZnP_2$ — див. таблицю 1), не впливає помітно на величину ЦД КРС. Цього можна очікувати, оскільки при максимальному розупорядкуванні (50 % одного ізотопу і 50 % іншого) вздовж будь–якого напрямку в кристалі в середньому відбуватиметься чергування цих ізотопів металу в найближчих одна до одної формульних одиницях, що відповідає точкам поблизу межі зони Бріллюена, тоді як згаданим вище ефектам просторової дисперсії в КРС відповідають хвильові вектори поблизу центру зони Бріллюена.

IV. ВИСНОВКИ

Порівняння спектрів КРС ізотопно чистих зразків кристалів ZnP_2 та CdP_2 зі спектрами зразків цих кристалів, які містять природну суміш ізотопів металу, підтвердило, що атоми металу практично не беруть участі у високочастотних оптичних коливаннях. Серед низькочастотних коливних мод є такі, де рухаються практично лише атоми металу, що суперечить висунутій раніше інтерпретації низькочастотних мод як рухів жорстких шарових пакетів, які включають декілька формульних одиниць. Продемонстровано очікувану неелементарність ряду ліній КРС, оскільки частоти мод, які збігаються при одному ізотопному складі, можуть змінюватись по–різному при одній і тій же зміні ізотопного складу. Підтверджено колективний характер й елементарність збуджень кристалічної ґратки, які мають відмінний від нуля кутовий момент і здатні обмінюватись ним з електромагнетним полем у процесі КРС.

Ця робота була підтримана Державним фондом фундаментальних досліджень (шифр 2.4/974) і Комплексною науковою програмою “Речовини і матеріяли” (тема 97016).

[1] Spitzer, J. Etchgoin, M. Cardona, T. R. Anthony, W. F. Banholzer, Solid State Commun. **88**, 509 (1993).
[2] M. Cardona *et al.*, J. Phys. A **5**, 61 (1993).
[3] А. В. Слободянюк, Физ. тверд. тела **28**, 3275 (1986).
[4] А. В. Слободянюк, Опт. спектроскоп. **61**, 1002 (1986).
[5] A. V. Slobodyanyuk, G. Schaack, J. Raman Spectrosc. **18**, 561 (1987).
[6] Л. П. Авакянц, И. А. Гвоздкова, Л. Р. Наулик, А. В. Слободянюк, Опт. спектроскоп. **70**, 1253 (1991).
[7] И. С. Горбань, В. А. Губанов, Г. И. Саливон, З. З. Янчук, Укр. фіз. журн. **30**, 202 (1985).
[8] S. G. Garasevich, A. V. Slobodyanyuk, Z. Z. Yanchuk, Phys. Lett. A **197**, 238 (1995).

ISOTOPIC EFFECT IN RAMAN SPECTRA OF THE ZnP_2 AND CdP_2 GYROTROPIC CRYSTALS

S. G. Garasevich, P. I. Korenyuk, A. V. Slobodyanyuk, Z. Z. Yanchuk
National Taras Shevchenko University of Kyiv, Department of Physics,
6 Hlushkova Pr., Kyiv, UA–03022, Ukraine
E–mail: garas@phys.univ.kiev.ua, slobod@office.phys.univ.kiev.ua, phone: +38 (044) 2664587

A pair of isostructural ion–covalent wide gap semiconductors of zinc diphosphide ZnP_2 and cadmium diphosphide CdP_2 transparent in the red region gives a unique opportunity for Raman study of fine peculiarities in lattice dynamics due to such features as strong anisotropy of mechanical properties (easy sliding fracture in XY plane), very strong gyrotropy, very narrow lines even at room temperature and the chance to compare spectra of both crystals with very close physical properties.

Both ZnP_2 and CdP_2 crystals may exist in “right” and “left” enantiomorphic structures corresponding to space groups $P4_12_12$ and $P4_32_12$, respectively, with 24 atoms per unit cell. 61 Raman lines may be expected,

taking into account a possible splitting of double degenerated E–modes due to a long range Coulomb interaction or spatial dispersion followed by Raman Circular Dichroism (RCD) which is resulted in verrying Raman intensity for the right and left circular polarized light.

In order to elucidate the degree of participation of metal cations in different modes and to facilitate interpretation of such complicated spectra monoisotope single crystals of zinc diphosphide $^{64}ZnP_2$ and cadmium diphosphide $^{114}CdP_2$, containing only one isotope of metal ^{64}Zn or ^{114}Cd, respectively, were grown by resublimation in quartz ampoules. Their Raman spectra were compared with those of $^{Natur}ZnP_2$ and $^{Natur}CdP_2$ crystals grown from an ordinary isotope composition correspondsing to natural isotope prevalence. Shifts of lines in ZnP_2 and CdP_2 spectra have opposite signs in agreement with the fact that ^{64}Zn is the lightest isotope and ^{114}Cd is one of the most heavy ones among the Cd isotopes. The magnitudes of shifts reflect the involving of metal atoms in the corresponding mode and reach 1.3 cm^{-1}. High frequency lines are expected due to the motion of P atoms because they manifest no shifts and have a very close position in both the ZnP_2 and CdP_2 crystals. The lowest frequency lines correspond to the motion of heavy parts of a unit cell. A relative change of their masses due to isotope enrichment is small and shifts are also small. The largest shifts of lines near 100 cm^{-1} indicate that the metal ions contribute significantly to the corresponding modes.

We studied the influence of isotope substitution on E–doublets near 100 cm^{-1} in ZnP_2 and near 93 cm^{-1} in CdP_2 that are split due to the spatial dispersion and show strong RCD. We observed only isotopic shifts of these doublets without changes of their splitting, RCD and linewidth. This confirms a collective character of motions in these modes.