

## ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД В КРИСТАЛЛАХ

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>

Сырбу Н. Н., Тэзлован В. Е., Заднипру И. Б.

Исследованы спектры отражения в поляризованном свете ( $E \parallel c$ ,  $E \perp c$ ) кристаллов CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> в области 50—4000 см<sup>-1</sup> и определены параметры полярных ИК активных колебательных мод. Определены высокочастотная  $\epsilon_\infty$  и статистическая  $\epsilon_0$  диэлектрические постоянные, спектральная зависимость действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей диэлектрической постоянной. Исследованы поляризационные зависимости рамановского рассеяния при 300 и 77 К и двухфононного поглощения при 300 К.

Соединение CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> относится к классу дефектных тройных алмазоподобных полупроводников типа A<sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>C<sub>4</sub><sup>VI</sup>. Колебательные спектры этих кристаллов в области однофононных резонансов исследованы рядом авторов [1-8]. В этих работах рассмотрены рамановское рассеяние и спектры ИК отражения. Полученные результаты, однако, не полностью согласуются между собой.

Наши результаты содержат новые данные о колебательных свойствах в рамановском рассеянии и ИК спектрах отражения. Исследованы поляризационные зависимости двухфононного поглощения, особенности объяснены на основе разрешенных правилами отбора комбинаций фононов. Рассчитаны параметры фононов по спектрам отражения, определены диэлектрические постоянные и эффективные ионные заряды. Структура соединения CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> по данным [1] характеризуется тетраэдрической координацией атомов с пространственной группой  $S_4^2-14$ , тетрагональная элементарная ячейка с двумя формульными единицами ( $z = 2$ ). Параметры решетки:  $a = 5.74$ ,  $C = 10.74$  Å,  $C/a = 1.871$ . Атомы занимают в элементарной ячейке следующие позиции: 2 Cd (a)—000; 2 Ga (b)—0, 0, 1/2; 2 Ga<sup>2</sup> (c) 0, 1/2, 1/4; 8 Se (g)—x, y, z;  $x = 0.25$ ,  $y = 0.25$  и  $z = 0.15$ . Межатомные расстояния приведены в табл. 1 [1].

Таблица 1  
Межатомные расстояния (x—S, Se)

Тип атома	CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	$\Delta r$ , Å
Cd—x	2.52	2.59	0.07
Ga <sup>1</sup> —x	2.53	2.59	0.06
Ga <sup>2</sup> —x	2.29	2.30	0.01
Cd—Ga <sup>1</sup>	3.91	4.06	0.15
Cd—Ga <sup>2</sup>	3.76	3.93	0.17
Ga <sup>1</sup> —Ga <sup>2</sup>	3.76	3.93	0.17
x—x	3.60	3.58	0.02
x—x	3.68	4.06	0.38
x—x	4.15	—	—

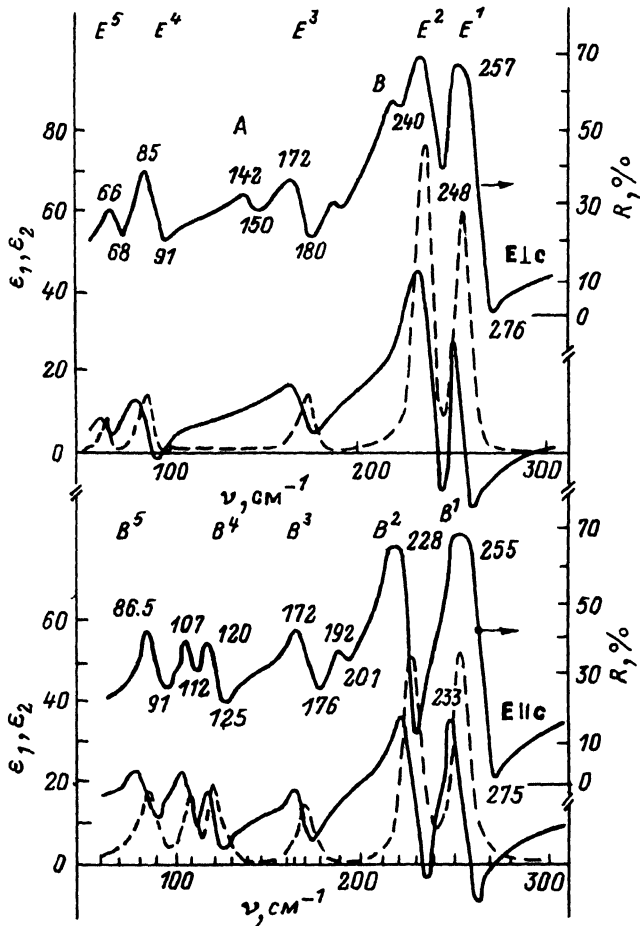


Рис. 1. Спектры отражения кристаллов  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  при 300 К и действительная  $\epsilon_1$  и мнимая  $\epsilon_2$  части диэлектрической постоянной кристаллов  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ .

Согласно правилам отбора, для пространственной группы  $S_4^2$  в кристаллах  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  должно наблюдаться 21 решеточное колебание [1]. В центре зоны Бриллюэна  $\Gamma_{\text{акк}} = B + E$ ,  $\Gamma_{\text{опт}} = 3A + 5B + 5E$ .

Колебательные моды  $B$ ,  $A$  и  $E$  активны в рамановском рассеянии. Тензоры рамановского рассеяния

$$A \sim \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}; \quad B \sim \begin{vmatrix} c & d & 0 \\ d & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \quad E(x) \sim \begin{vmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{vmatrix}; \quad E(y) \sim \begin{vmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & -e \\ f & -e & 0 \end{vmatrix}.$$

Колебательные моды  $B$  и  $E$  активны в ИК отражении в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  соответственно. На рис. 1 представлены спектры отражения кристаллов  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  в поляризациях  $E \perp c$  и  $E \parallel c$ . Результаты расчетов контуров отражения проведены по дисперсионным соотношениям

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

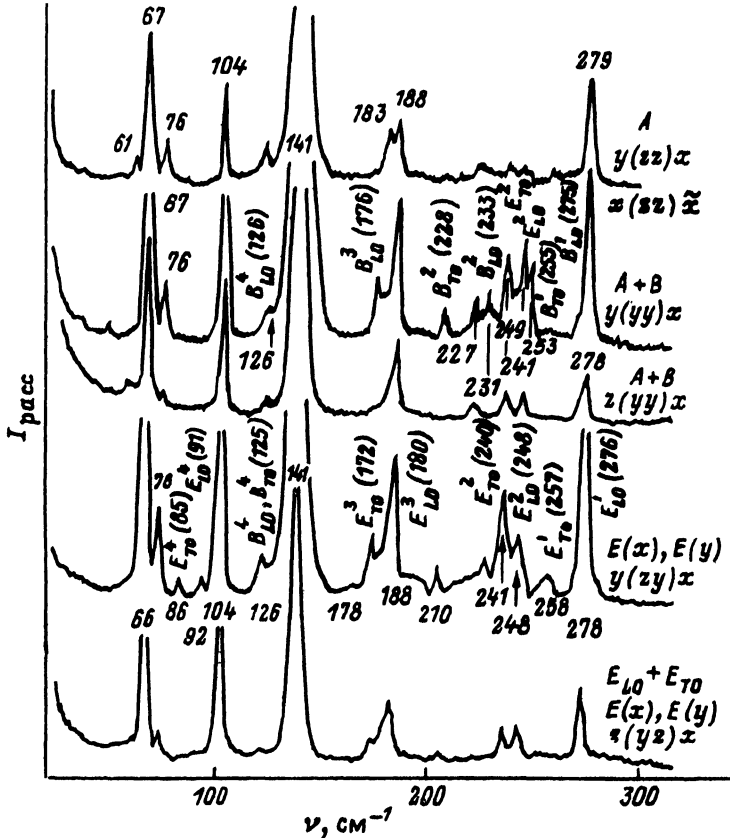


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния кристаллов  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  при 300 К в различных геометриях.

где  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая постоянная,  $\omega_{L_j}$ ,  $\omega_{T_j}$  — продольные и поперечные частоты,  $\Gamma_j$  — параметр затухания,  $f_j$  — сила осциллятора,  $j$  — осциллятор,

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

Параметры осцилляторов были подобраны таким образом, чтобы получить полное совпадение расчетных кривых с экспериментальными. Частотные зависимости  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  для обеих поляризаций представлены на рис. 2. Мнимая и действительная части диэлектрической постоянной получены на основе параметров фононов, приведенных в табл. 2. В поляризации  $E \perp c$  в спектрах отражения обнаруживаются интенсивные полосы  $E^1$ — $E^5$ , обусловленные колебательными модами первого порядка симметрии  $E$ . Параметры мод  $E^1$ — $E^3$  практически согласуются с данными, полученными ранее в работах [6, 7]. Колебательные полосы 103/102 [7] и 105/105 [6] являются очень слабыми. Нами эта мода не обнаружена. В противовес в наших кристаллах проявляется довольно интенсивный пик 91/85, сила осциллятора которого превышает силу осциллятора моды  $E^3$ . В длинноволновой области выделяется колебательная мода  $E^5$  (68/66), которая обнаружена во всех работах [4–7]. С длинноволновой стороны колебательной моды  $E^2$  выделяется слабая полоса 228, обусловленная проявлением фононов

Параметры фононов в кристаллах CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>

№ моды	Моды E (LO/TO), E ⊥ c					
	[ <sup>4</sup> ]	[ <sup>3</sup> ]	[ <sup>7</sup> ]	данные этой работы		
	$\nu_{LO}/\nu_{TO}$	$\nu_{LO}/\nu_{TO}$	$\nu_{LO}/\nu_{TO}$	$\nu_{LO}/\nu_{TO}$	$\Gamma$	$f \cdot 10^{-2}$
E <sup>1</sup>	274/250	288/262	276/253	276/257	5.0	6.76
E <sup>2</sup>	242/236	249/241	246/240	248/240	8.0	2.99
E <sup>3</sup>	180/174	183/178	181/176	180/172	11.0	4.13
E <sup>4</sup>	—	105/105	103/102	91/85	8.5	6.46
E <sup>5</sup>	—	70/68	68/65	68/66	5.0	2.71

$$R_\nu = 4000 \text{ см}^{-1} = 0.28; \quad \epsilon_\infty = 5.54;$$

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^5 4\pi f_j = 8.44$$

$$\epsilon_0/\epsilon_\infty = 1.52;$$

$$\prod_{j=1}^5 \left( \frac{\nu_{LOj}^2}{\nu_{TOj}^2} \right) = 1.62$$

$$\sum_{j=1}^5 (\nu_{LOj}^2 - \nu_{TOj}^2) = 1.83$$

№ моды	Моды B (LO/TO), E    c					
	[ <sup>4</sup> ]	[ <sup>3</sup> ]	[ <sup>7</sup> ]	данные этой работы		
	$\nu_{LO}/\nu_{TO}$	$\nu_{LO}/\nu_{TO}$	$\nu_{LO}/\nu_{TO}$	$\nu_{LO}/\nu_{TO}$	$\Gamma$	$f \cdot 10^{-2}$
B <sup>1</sup>	275/254	280/264	277/259	275/255	8.0	3.19
B <sup>2</sup>	232/220	237/222	236/225	233/228	2.6	1.80
	198/176	202/196	201/197	201/192	—	—
B <sup>3</sup>	178/176	—	181/178	176/172	8.5	1.91
B <sup>4</sup>	—	128/124	125/123	125/120	7.0	3.46
				112/107	—	—
B <sup>5</sup>	—	76/76		91/86.5	8.0	4.34

$$R_\nu = 4000 \text{ см}^{-1} = 0.26; \quad \epsilon_\infty = 5.11$$

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^5 4\pi f_j = 6.96$$

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = 1.36$$

$$\prod_{j=1}^5 \left( \frac{\nu_{LOj}^2}{\nu_{TOj}^2} \right) = 1.53$$

$$\sum_{j=1}^5 (\nu_{LOj}^2 - \nu_{TOj}^2) = 1.66$$

симметрии B<sup>2</sup> из-за деполяризации излучения дефектами или нестройкой (100%) поляризацией излучения. При частоте 142 см<sup>-1</sup> обнаруживается также слабая полоса, которая, мы полагаем, обусловлена проявлением колебательной моды (141 см<sup>-1</sup>) в ИК спектрах из-за деполяризации излучения в кристаллах CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. В поляризации E || c в спектрах отражения выделяются колебательные моды B<sup>1</sup>—B<sup>5</sup> (табл. 2, рис. 1). Полученные нами данные согласуются с результатами работ [6, 7], однако при этом следует учесть, что полоса 201/192 значительно

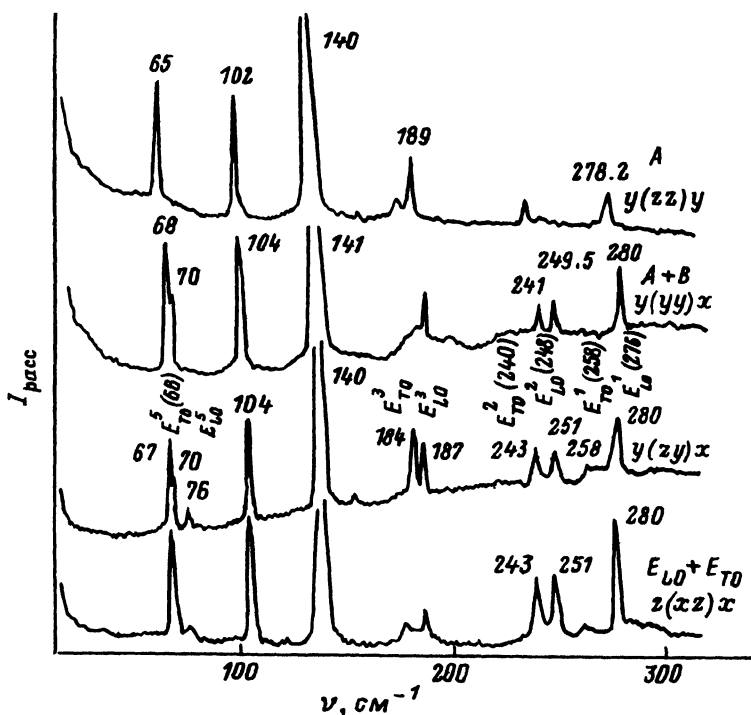


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния при 77 К.

более слабая, чем другие колебательные моды 180/167, 125/116 и 92/85  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, эта полоса примерно такой же интенсивности обнаружена другими авторами и приписана к собственным колебательным модам. Мы считаем, что полоса 201/192 является локальной модой, а собственной полосой является  $B^5$  (92/85), которая отсутствует в результатах [5-7]. В наших данных присутствует также пик отражения 107/112, который не может быть собственной полосой, так как ожидаемое количество мод симметрии  $B$  всего пять. Отсутствие полосы  $B^5$  в результатах работы [7] нам непонятно. Учитывая это обстоятельство, а также присутствие пика 107/112 и полос 192/201, отсутствие колебательной моды  $E^4$  (103/102) или смещение его на частоты 92/83, мы думаем, связано с существованием кристаллов различных типов (политипы или различное положение атомов в разрешенном наборе позиционной симметрии — измененная пространственная группа). Мы полагаем, что эти эффекты выходят за грань деполаризации спектров дефектами (хотя последнее явление также имеет место). На рис. 2 и 3 представлены спектры рамановского рассеяния  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  при 300 и 77 К в различных геометриях рассеяния. В геометрии  $x(zz)\bar{x}$  и  $y(zz)x$  при 300 и 77 К обнаруживаются наиболее интенсивные колебательные моды —  $A_1$  (141  $\text{см}^{-1}$ ),  $A_2$  (103.5  $\text{см}^{-1}$ ) и  $A_3$  (68  $\text{см}^{-1}$ ). В высокочастотной области в геометрии  $z(y\bar{y})x$  проявляются колебательные моды 183, 188, 241, 249.5 и 280  $\text{см}^{-1}$  (77 К).

При 300 К в геометрии  $z(y\bar{y})x$  кроме полос 67, 76, 104 и 141  $\text{см}^{-1}$  в высокочастотной области присутствуют колебательные моды 178  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные фононом  $B_{LO}^3$  (176  $\text{см}^{-1}$ ), моды 227, 231, 241, 249, 253  $\text{см}^{-1}$ ; обусловленные фононами  $B_{TO}^2$  (228  $\text{см}^{-1}$ ),  $B_{LO}^2$  (223  $\text{см}^{-1}$ ),  $E_{TO}^2$  (240  $\text{см}^{-1}$ ),  $E_{LO}^2$  (248  $\text{см}^{-1}$ ),  $B_{TO}^1$  (255  $\text{см}^{-1}$ ) соответственно. Колебательная мода 279  $\text{см}^{-1}$ , также как и моды

141, 104 и 67  $\text{см}^{-1}$ , имеет большую интенсивность. В этой же геометрии присутствует пик 188  $\text{см}^{-1}$ , который обусловлен фоном  $E_{LO}^3$  (180  $\text{см}^{-1}$ ). Колебательные полосы 178—188  $\text{см}^{-1}$  определены нами с большей погрешностью, чем остальные, так как при этих частотах имеется гармоника (линия) используемого нами лазера. В этой же геометрии  $z$  ( $yy$ )  $x$  обнаружена слабая линия 126  $\text{см}^{-1}$ , которая обусловлена колебательной модой  $B_{LO}^4$  (126  $\text{см}^{-1}$ ).

Характер распределения интенсивности рассеяния в наших кристаллах отличается от результатов [3], в которых интенсивными полосами в геометрии  $x$  ( $zz$ )  $\bar{x}$  являются полосы 141 и 188  $\text{см}^{-1}$  и очень слабый пик 210  $\text{см}^{-1}$ . В наших кристаллах линии в области 181—281  $\text{см}^{-1}$  являются значительно более слабыми и могли бы рассматриваться как рассеяние второго порядка. Подобное предположение высказано и в работе [8]. Однако более вероятным, на наш взгляд, является проявление этих линий в геометрии  $x$  ( $zz$ )  $\bar{x}$  из-за эффекта деполаризации рассеянного излучения, обусловленное дефектами кристаллов  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ . Как было показано выше, в исследованных нами кристаллах наблюдаются особенности не только в рамановском рассеянии, но и в ИК отражении. При этом в ИК спектрах появляются не только линии из-за деполаризации, но и новые линии при других частотах 112/107 и 180/167 в поляризации  $E \parallel c$ . Подобную разницу в спектрах рамановского рассеяния и ИК отражения работ [3, 7] и наших данных можно было бы понять, предположив, что наши кристаллы и кристаллы, исследованные в [3, 7], принадлежат к разным пространственным группам (например,  $D_{2d}^{11}$  и  $S_4^2$ ). Рамановское рассеяние  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  в геометрии  $x$  ( $zz$ )  $\bar{x}$  [3], в которой присутствуют интенсивная колебательная мода 141  $\text{см}^{-1}$  и более слабая при 188  $\text{см}^{-1}$ , можно удовлетворительно понять, если считать, что эти кристаллы принадлежат к пространственной группе  $D_{2d}^{11}$ . Однако исследование ИК спектров отражения свидетельствует о том, что ИК активными модами являются пять колебательных мод симметрии  $E$  и пять колебательных мод симметрии  $B$ . Для пространственной группы  $D_{2d}^{11}$  колебательные моды в  $K=0$  распределяются по неприводимым представлениям:

$$\Gamma = 2A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 + 5E.$$

Колебательная мода  $A_2$  — неактивна в рамановских и ИК спектрах, моды  $B_2$  и  $E$  активны и в рамановском рассеянии и ИК отражении, поглощении, а две моды  $A_1$  активны в рамановском рассеянии.

Поляризационные измерения рамановского рассеяния в геометриях  $x$  ( $zz$ )  $\bar{x}$ ,  $y$  ( $zz$ )  $x$  и  $x$  ( $zz$ )  $y$  при 300 и 77 К показывают, что колебательные моды 67 и 104  $\text{см}^{-1}$  всегда являются более интенсивными, чем колебательные моды 188, 210 и 279  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2, 3).

В геометрии рассеяния  $y$  ( $xy$ )  $x$  проявляются колебательные моды  $A+B_{LO}$ , при этом значительно усиливается интенсивность рассеяния мод 67, 104 и 141  $\text{см}^{-1}$ . Пики 67, 104 и даже 141  $\text{см}^{-1}$  в ИК спектрах отражения в поляризации  $E \parallel c$ , т. е. где должны проявляться колебательные моды  $B$ -симметрии, отсутствуют. Поэтому можно было бы считать, что эти пики имеют симметрию  $A$ .

Неполяризованное рамановское рассеяние при 300 К представлено на рис. 4. В этих спектрах также наиболее интенсивными колебательными модами являются 141, 104 и 68  $\text{см}^{-1}$ . Эти данные полностью согласуются с результатами [8, 9]. В работе [8] полоса 104  $\text{см}^{-1}$  также является более интенсивной, чем полосы 188 и 277  $\text{см}^{-1}$ . Авторы [8] не смогли выделить низкочастотную колебательную моду 68  $\text{см}^{-1}$ , возможно, из-за сильного фонового рассеяния типа рэлеевского в низкочастотной области. В геометрии  $y$  ( $zy$ )  $x$  проявляются фононы симметрии  $E_{LO} + E_{TO}$ . При 300 К (рис. 2) в высокочастотной области обнаруживаются колебательные моды  $E_{LO}^1$  при 278  $\text{см}^{-1}$  и  $E_{TO}^1$  — 258  $\text{см}^{-1}$ ,  $E_{LO}^2$  — 248  $\text{см}^{-1}$  и

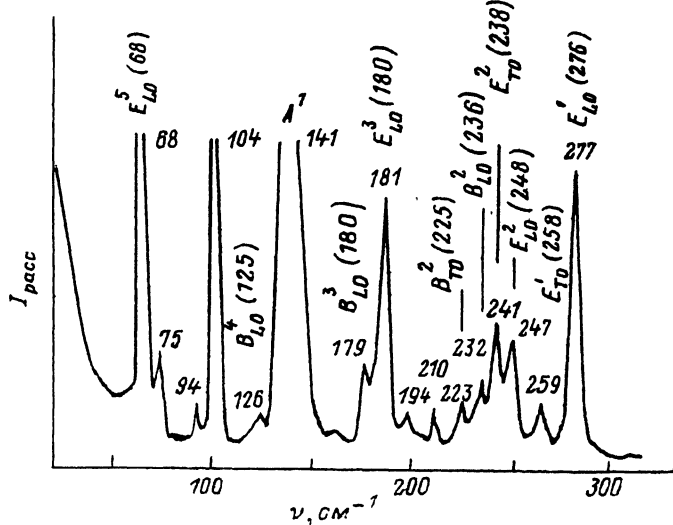


Рис. 4. Спектры неполяризованного рамановского рассеяния при 300 К.

$E_{TO}^2 - 241 \text{ см}^{-1}$ . На рисунке в скобках указаны частоты колебательных мод, определенных по ИК спектрам отражения. Пики 188 и  $178 \text{ см}^{-1}$  можно считать обусловленными колебательными модами  $E_{LO}^3$  и  $E_{TO}^3$ , частоты которых по ИК отражению равны 180 (LO) и 172 (TO). Разница в частотах ИК отражения и рамановского рассеяния при этом 8–6  $\text{см}^{-1}$ . Эта разница нам непонятна. Тем более, что наши результаты совпадают с литературными данными по этой колебательной моде как в рамановском рассеянии, так и в ИК отражении. В низкочастотной области моды A ( $141 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдаются моды  $E_{LO}^4$ ,  $E_{TO}^4$  при 92 и 86  $\text{см}^{-1}$ . Как видно, величины этих фононов удовлетворительно согласуются. В этой области частот обнаруживается также слабый пик при  $126 \text{ см}^{-1}$ , который, по-видимому, может быть ассоциирован колебательной модой  $B_{LO}^4$  (125) или  $B_{TO}^4$  ( $120 \text{ см}^{-1}$ ). Во всех спектрах присутствует пик  $74 \text{ см}^{-1}$ , природа которого не совсем ясна. При температуре жидкого азота рамановское рассеяние измерено при тех же условиях, что и при комнатной температуре. Однако при 77 К кристаллы  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  люминесцируют, что затрудняет регистрацию слабых пиков рассеяния. Тем не менее при 77 К обнаруживаются  $E_{LO}^1$ ,  $E_{TO}^1$ ,  $E_{LO}^2$ ,  $E_{TO}^2$  и другие колебательные моды (рис. 3). Самый низкочастотный пик  $66 \text{ см}^{-1}$  расщепляется на  $67$  и  $70 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с величинами фононных LO- и TO-мод 68 и  $66 \text{ см}^{-1}$ , определенных по ИК отражению для фонона симметрии E. В последнем случае можно было бы считать колебательные моды A и E вырожденными и равными  $67 \text{ см}^{-1}$ . Колебательная мода  $103\text{--}104 \text{ см}^{-1}$  в рамановском рассеянии проявляется в виде одного пика, и в окрестности обнаруживается очень слабая особенность при  $92 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Это, казалось бы, свидетельствует в пользу того, что полоса  $104 \text{ см}^{-1}$  может быть приписана к A-симметрии. В ИК спектрах отражения из колебательных мод симметрии A проявляется только мода  $141 \text{ см}^{-1}$  как наиболее интенсивная полоса. В наших кристаллах при 77 К нам удалось рассматривать рамановское рассеяние вплоть до  $16 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Это подтверждает хорошее качество наших кристаллов, и, несмотря на это, существует эффект деполяризации колебательных мод. В неполяризованном рамановском рассеянии в высокочастотной области обнаруживается колебательная полоса  $277 \text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена проявлением моды  $E_{LO}^1$  ( $276 \text{ см}^{-1}$ ), слабая полоса

Отношение частот колебательных мод  $A$ ,  $B$  и  $E$  симметрии кристаллов  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  к частотам  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$

Наши данные и результаты [10]		Результаты работы [3, 10]	
$LO (B)$	$TO (B)$	$LO (B)$	$TO (B)$
$\nu, \text{CdGa}_2\text{S}_4$ [10]	$\nu, \text{CdGa}_2\text{S}_4$ [10]	$\nu, \text{CdGa}_2\text{S}_4$ [10]	$\nu, \text{CdGa}_2\text{S}_4$ [10]
$\nu, \text{CdGa}_2\text{Se}_4$	$\nu, \text{CdGa}_2\text{Se}_4$	$\nu, \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ [3]	$\nu, \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ [3]
$B^5$ 148/92 = 1.61	142/85 = 1.67	148/125 = 1.18	142/123 = 1.15
$B^4$ 172/125 = 1.38	162/116 = 1.40	162/181 = 0.95	162/178 = 0.91
$B^3$ 269/180 = 1.49	254/167 = 1.52	269/201 = 1.34	254/197 = 1.79
$B^2$ 344/236 = 1.46	323/220 = 1.46	344/236 = 1.46	323/225 = 1.44
$B^1$ 396/280 = 1.41	372/254 = 1.46	396/277 = 1.43	372/259 = 1.44
$TO (E)$	$LO (E)$	$TO (E)$	$LO (E)$
$E^5$ 84/66 = 1.27	90/68 = 1.32	84/65 = 1.29	90/68 = 1.32
$E^4$ 135/83 = 1.62	140/92 = 1.52	135/102 = 1.32	140/103 = 1.36
$E^3$ 240/168 = 1.42	248/180 = 1.38	240/176 = 1.36	248/181 = 1.37
$E^2$ 324/238 = 1.36	354/248 = 1.43	324/240 = 1.35	354/246 = 1.44
$E^1$ 362/258 = 1.40	390/276 = 1.41	362/253 = 1.43	390/276 = 1.41
$A^3$ 219/68 = 3.22		219/141 = 1.55	
$A^2$ 311/104 = 2.93		311/188 = 1.65	
$A^1$ 341/141 = 2.53		361/278 = 1.29	

$259 \text{ см}^{-1}$  обусловлена колебательной модой  $E_{TO}^1$  ( $258 \text{ см}^{-1}$ ). Более интенсивные пики рамановского рассеяния — 247, 241, 232 и  $223 \text{ см}^{-1}$  — обусловлены проявлением колебательных мод  $E_{LO}^2$  ( $248 \text{ см}^{-1}$ ),  $E_{TO}^2$  ( $238 \text{ см}^{-1}$ ),  $B_{LO}^2$  ( $236 \text{ см}^{-1}$ ) и  $B_{TO}^2$  ( $225 \text{ см}^{-1}$ ) соответственно. Колебательные моды  $E_{LO}^3$  ( $180 \text{ см}^{-1}$ ) и  $B_{LO}^3$  ( $180$ ) также присутствуют в рамановском рассеянии при частотах 181 и  $179 \text{ см}^{-1}$  соответственно. В этой области частот присутствуют слабые пики 194 и  $210 \text{ см}^{-1}$ , которые наблюдаются и в спектрах отражения также в виде слабых особенностей. Можно отметить, что интенсивность колебательных мод  $B$  и  $E$  проявляется в рамановском рассеянии пропорционально силе осциллятора этих мод в ИК спектрах отражения. Следует также отметить, что интенсивная колебательная мода  $A$  ( $104 \text{ см}^{-1}$ ) рамановского рассеяния не имеет места в спектрах ИК отражения этих кристаллов. Это также свидетельствует в пользу того, что пик рассеяния  $104 \text{ см}^{-1}$  является собственным и принадлежит к симметрии  $A$ . Интенсивность (сила осциллятора) колебательных мод  $B^4$  и  $B^5$  ( $E^4$ ) в спектрах отражения более слабая, чем интенсивность мод  $E^1$ ,  $E^2$  или  $B^1$ ,  $B^2$ , поэтому они обнаруживаются в рамановском рассеянии в виде слабых пиков 94 и  $126 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4). Частоты колебательных мод  $E^5$  ( $68/66 \text{ см}^{-1}$ ) и  $A^3$  ( $68 \text{ см}^{-1}$ ) совпадают (моды вырождены). В рамановском рассеянии проявляется также пик  $75 \text{ см}^{-1}$ , который, возможно, обусловлен локальной модой. Подобное расщепление мод, т. е. появление дополнительных колебательных мод в низкочастотной области, может быть из-за полиптипии. Удвоение параметра элементарной ячейки, возможно, приводит к проявлению колебательной моды 107/112 как уменьшенной частоты 220/236 симметрии  $B_2$ .

Колебательные моды кристаллов  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  имеют поляризационные зависимости, строго соответствующие ожидаемым модам [9]. Учитывая поляризационные зависимости колебательных мод, сопоставим частоты ИК активных мод симметрий  $E$  и  $B$  для кристаллов  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ . Отношение частот идентичных колебательных мод представлено в табл. 3. Видно, что отношение почти всех колебательных частот равно 1.29—1.46, за исключением отношения частот колебательных мод  $172/181 = 0.95$  и  $162/178 = 0.92$ . Подобное обстоятельство свидетельствует о том, что в структуре кристаллов имеются какие-то межзатомные расстояния, изменяющиеся значительно сильнее, чем меж-



атомные расстояния, ответственные за другие колебательные моды. В то же время отношение частот для колебательных мод кристаллов  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  к частотам  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  (частоты по нашим данным) изменяется в пределах 1.38—1.61 для  $B$ -симметрии и 1.27—1.62 для фононов  $E$ -симметрии. Как видно, колебания отношений частот кристаллов  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  к частотам  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ , выделенных нами, значительно лучше согласуются, чем результаты работ [7]. Таким образом можно считать, что частоты колебательных мод  $B^4$  и  $B^5$ , определенных в этой работе, более, вероятно, соответствуют собственным колебательным модам.

Одновременно следует отметить, что колебательные моды симметрии  $A$ , т. е. отношения частот кристаллов  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  к частотам  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ , найденных нами (68, 104, 141  $\text{см}^{-1}$ ) и рассмотренных в работе [3] (141, 188, 277  $\text{см}^{-1}$ ), согласуются в меньшей степени. Если принять, что данные (68, 104 и 141  $\text{см}^{-1}$ ) являются собственными, то отношение частот равно 3.22, 2.93 и 2.53. Если считать, что собственными частотами  $A$ -симметрии являются 141, 188 и 278, то отношение частот равно 1.55, 1.65 и 1.29 (табл. 3).

Известно, что для многих кристаллов квадрат отношения частот обратно пропорционален отношению масс атомов, ответственных за эти колебания, т. е.

$$\frac{\nu_{s-s}(\text{CdGa}_2\text{S}_4)}{\nu_{\text{Se-Se}}(\text{CdGa}_2\text{Se}_4)} = \sqrt{\frac{m_{\text{Se}}}{m_{\text{S}}}}, \quad \frac{m_{\text{Se}}}{m_{\text{S}}} = 2.46.$$

Одновременно надо отметить, что имеются кристаллы, в которых отношения частот обратно пропорциональны отношению масс атомов, а не квадрату квадратному отношению масс атомов. В кристаллах  $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$  при замене орбито  $P$  на  $As$  (т. е.  $\text{ZnP}_2 \rightarrow \text{ZnAs}_2$ ) отношение частот 469/167 равно 2.8 и отношение  $m_{\text{As}}/m_{\text{P}}$  равно 2.42. В этих кристаллах эти частоты обусловлены  $P-P$ - или  $As-As$ -связями. Аналогичная ситуация наблюдается и в кристаллах  $\text{TlSbS}_2$  и  $\text{TlSbSe}_2$ . Высокочастотные моды 287  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{TlSbS}_2$ ) обнаруживаются в  $\text{TlSbSe}_2$  при 124  $\text{см}^{-1}$ , т. е. отношение 287/124 равно 2.31 (241/119 равно 2.02), а отношение  $m_{\text{Se}}/m_{\text{S}}$  равно 2.46. Подобная закономерность возможна, если учесть, что на изменение частоты колебательной моды влияет не только масса атомов, но и межатомные расстояния. При переходе от  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  к  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  межатомные расстояния изменяются в интервале 0.01—0.17 Å для всех связей, за исключением одной связи  $S-S$  ( $\text{Se-Se}$ ). Расстояние между указанными атомами отличается на 0.38 Å (табл. 1). Мы думаем, что последнее, возможно, является причиной сильного уменьшения величин частот  $A$  колебательных мод (68, 104  $\text{см}^{-1}$ ), что обуславливает большие величины (2.93 и 3.22) отношения частот.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов и известных литературных данных [2-8] можно сделать следующие выводы:

а) возможно существование двух типов кристаллов: первый тип кристаллов исследован авторами [3], в котором полосы 68 и 104  $\text{см}^{-1}$  не являются колебательными модами симметрии  $A$ , а второй тип кристаллов исследован нами, в котором полосы 68 и 104  $\text{см}^{-1}$  являются собственными колебательными модами симметрии  $A$ ;

б) существует один тип кристаллов, но в разных партиях различается степень дефектности. Из-за дефектности наблюдается деполаризация колебательных мод, что мешает наблюдать строгие поляризационные зависимости колебательных мод.

### Двухфононное поглощение

Спектры двухфононного поглощения в кристаллах  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  приведены на рис. 5. В поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  обнаружены соответственно 16 и 19 полос

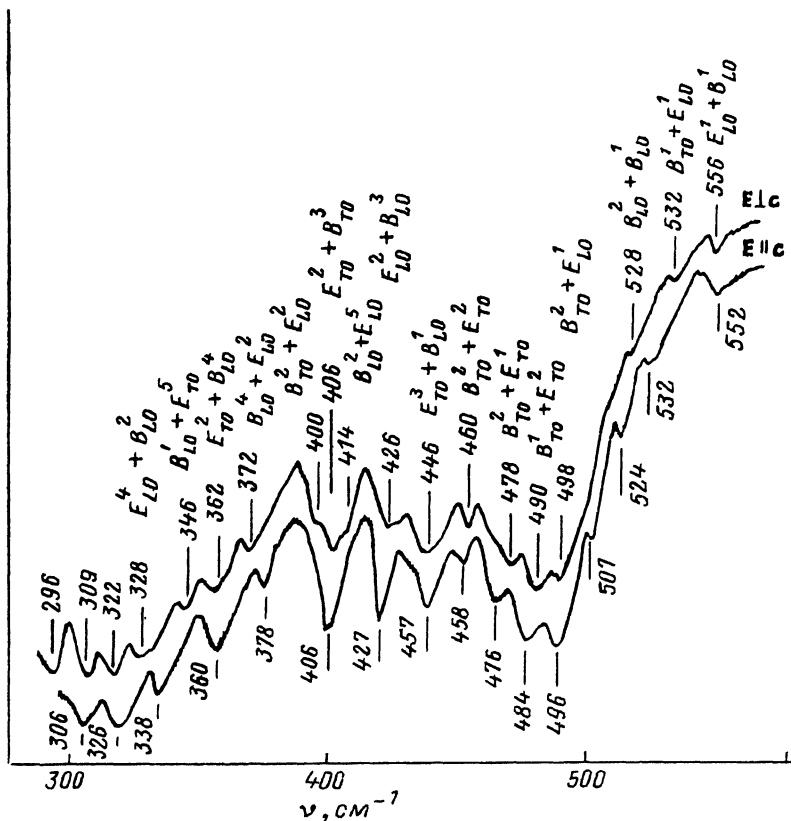


Рис. 5. Спектры двухфононного поглощения кристаллов  $CdGa_2Se_4$ .

поглощения. Данные приведены в табл. 4. Эти результаты коррелируют с данными двухфононного поглощения, приведенными ранее в работе [10]. Для кристаллов  $CdGa_2Se_4$  с пространственной группой  $S_4^2$  в поляризации  $E \parallel c$  и разрешены комбинации фононов  $A \times B$  и  $E \times E$ , а в поляризации  $E \perp c$  — комбинации колебательных  $A \times E$ - и  $B \times E$ -мод. Учитывая правила отбора и поляризационные зависимости, т. е. тип и симметрию однофононных колебательных мод, интерпретируем двухфононные полосы поглощения. Данные приведены в табл. 4, где указаны симметрия колебательной моды, продольная или поперечная компонента, номер колебательной моды (в степени) и частота указаны в скобках. Левый столбец соответствует экспериментальным данным, а правый столбец — сумме частот разрешенной комбинации.

Двухфононное поглощение в кристаллах  $CdGa_2Se_4$ 

E ⊥ c			E    c		
A × E B × E			A × B E × E		
эксперимент	комбинация фононов	расчетные значения	эксперимент	комбинация фононов	расчетные значения
551	$E_{LO}^1(276) + B_{LO}^1(275)$	551	552	$E_{LO}^1(276) + E_{LO}^1(276)$	552
532	$B_{TO}^1(255) + E_{LO}^1(276)$	531	532	$E_{TO}^1(257) + E_{LO}^1(276)$	533
526	$E_{TO}^2(248) + B_{LO}^1(286)$	524	524	$E_{LO}^2(248) + E_{LO}^1(276)$	524
503	$B_{TO}^2(228) + E_{LO}^1(276)$	504	506	$E_{LO}^2(248) + E_{TO}^2(257)$	505
495	$B_{TO}^2(255) + E_{TO}^2(240)$	495	496	$E_{LO}^2(248) + E_{LO}^2(248)$	496
478	$B_{TO}^2(228) + E_{TO}^2(257)$	485	487	$E_{LO}^2(248) + E_{TO}^2(240)$	488
460	$B_{TO}^2(220) + E_{TO}^2(238)$	458	478	$E_{TO}^2(240) + E_{TO}^2(240)$	480
446	$E_{TO}^3(168) + B_{LO}^1(280)$	448	458	$E_{LO}^1(276) + E_{LO}^3(180)$	456
426	$E_{LO}^2(248) + B_{LO}^3(180)$	428	451	$E_{TO}^3(172) + E_{LO}^1(276)$	448
414	$B_{LO}^2(236) + E_{LO}^3(180)$	416	427	$E_{TO}^1(257) + E_{TO}^3(172)$	428
406	$E_{TO}^2(238) + B_{TO}^3(167)$	405	408	$E_{TO}^2(240) + E_{TO}^3(172)$	412
400	$B_{TO}^2(220) + E_{LO}^3(180)$	400	378	$A^1(141) + B_{LO}^2(240)$	381
372	$B_{LO}^4(125) + E_{LO}^3(248)$	373	360	$A^1(141) + B_{TO}^2(228)$	369
362	$E_{TO}^2(238) + B_{LO}^4(125)$	363	338	$(104) + B_{LO}^2(233)$	337
346	$B_{LO}^1(280) + E_{TO}^5(66)$	346	326	$E_{LO}^5(68) + E_{TO}^1(257)$	325
328	$E_{LO}^4(92) + B_{LO}^2(236)$	328	306	$E_{TO}^2(240) + E_{TO}^5(66)$	306
322	$A^1(141) + E_{LO}^3(180)$	321			
309	$A^3(68) + E_{TO}^2(248)$	308			
322	$B_{TO}^1(255) + E_{LO}^5(68)$	322			
309	$B_{LO}^2(233) + B_{LO}^5(68)$	301			
296	$B_{TO}^2(228) + E_{TO}^5(66)$	294			

Практически все полученные частоты двухфононного поглощения объясняются комбинацией оптических фононов центра зоны Бриллюэна.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Hahn H., Frank G., Klingler W., Störger A. D. // Zs. Anorg. Allgm. Chem. 1955 V 279 P 241
- [2] Haueseler H. // J. Sol. St. Chem. 1978. V. 26. P. 367—376.
- [3] Razzetti C., Lottici P. P., Waciewicz R., I. Pys. C. // Sol St. Phys 1982. V. 15. P. 5657—5665.
- [4] Керимова Т. Г., Нани Р. К., Дервишов Н. Г., Кидиров А. С. // ФТТ. 1981. Т. 23 В. 3. С. 638—641.
- [5] Lottici P. P., Razzotti C. // Sol. St. Commun. 1983 V. 46. N 9. P. 681—684
- [6] Lottici P. P., Parisini A., Razzetti C., Carra P. // Sol. St. Commun. 1984 V. 51. N 9. P. 691—695.
- [7] Haueseler H., Waschenbach G., Lutz H. D. // Phys. St. Sol. 1985. V. 129. N 8. P. 549—558.
- [8] Park H. L., Kim H. K., Chung C. H., Chang-Dae Kim, Tong-San Cho, Wha-Tek Kim // Phys. St. Sol. 1988. V 148. N 2. P. K173—K176.
- [9] Radautsan S. I., Tiginyanu I. M., Ursaki V. V., Fomin V. M., Pokatilov E. P. // Phys St Sol. (b). 1990. V. 162. N 3. P. K63—K66.
- [10] Сусликов Л. М., Герасименко В. С., Сливка В. Ю. // Опт. и спектр. 1980. Т. 48. В. 4. С. 789—795.