

10,09

## ***Ab initio* и экспериментальное исследование электронных, оптических и колебательных свойств CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>**

© З.А. Джахангирли<sup>1,2</sup>, Т.Г. Керимова<sup>1</sup>, И.А. Мамедова<sup>1</sup>, С.А. Набиева<sup>1,3</sup>, Н.А. Абдуллаев<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Азербайджанский технический университет,  
Баку, Азербайджан

<sup>3</sup> Академия министерства по чрезвычайным ситуациям Азербайджанской Республики,  
Баку, Азербайджан

<sup>4</sup> Бакинский государственный университет,  
Баку, Азербайджан

E-mail: zakircahangirli@yahoo.com

Поступила в Редакцию 6 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 6 февраля 2020 г.

Принята к публикации 6 апреля 2020 г.

Электронные, оптические и решеточные колебательные свойства CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> исследованы экспериментально с использованием спектральной эллипсометрии, комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасной (ИК) спектроскопии, а также теоретически с использованием теории функционала плотности (DFT). Семь раман-активных мод и одиннадцать ИК-активных мод были обнаружены и идентифицированы из рассмотрения точечной группы симметрии. На основе анализа электронного спектра и плотности энергетических состояний определен характер химической связи в этом полупроводниковом соединении. Теоретически рассчитанные результаты сравнены с экспериментальными данными настоящей работы и с результатами имеющихся в литературе экспериментальными данными, полученными методами инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света.

**Ключевые слова:** CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, раман, ИК-активные моды, дисперсия фононов, плотность состояний.

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49613.024

### **1. Введение**

Тройные соединения A<sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>C<sub>4</sub><sup>VI</sup> привлекают внимание исследователей в связи их перспективностью применения в электрооптических, оптоэлектронных и нелинейных оптических приборах [1].

Для этих соединений характерны оптическая анизотропия, двулучепреломление, значительные величины коэффициентов нелинейной восприимчивости, высокая фоточувствительность, яркая люминесценция. Наличие указанных свойств в сочетании с значительными величинами ширины запрещенной зоны выдвигают эти соединения в ряд перспективных материалов для использования в полупроводниковом приборостроении [1]. Поэтому, исследования физических свойств этих соединений является важной задачей. Особое место занимают исследования электронных и фоновых состояний как экспериментально, так и теоретически. Знание фоновых спектров, их зависимость от температуры, давления и других внешних факторов важны при объяснении механизмов теплоемкости, теплового расширения, теплопроводности, поглощения звука и др. Совместные теоретические и экспериментальные исследования фоновых спектров, динамики решетки позволяют получить информацию о фоновых частотах, фонон-электронном, фонон-фононном взаимодействиях и др.

Кристаллы CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> являются одним из представителей класса соединений. Оптические свойства и электронная зонная структура CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> изучены *ab initio* в [2]. В результате расчетов оказалось, что CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> имеет прямую запрещенную зону шириной 1.047 eV, где потолок валентной зоны и дно зоны проводимости локализованы в точке Г зоны Бриллюэна, а экспериментальное определенное значение равно 1.445 eV ( $T = 11$  K). Из данных расчетов также следует, что верхняя часть валентной зоны формируется гибрированными *p*-состояниями Ga и Te, а дно зоны проводимости формируется *s*-состояниями Ga, состояниями Te и с малым смешиванием *s*-состояний Cd. Из анализа оптических свойств в интервале 2–20 eV авторы показали, что CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> в промежуточной области энергий проявляет себя как анизотропный материал. Оптические свойства также исследованы в [3] методами оптического поглощения, спектроскопической эллипсометрии и электроотражения. Спектр комплексной диэлектрической функции измерен методом спектральной эллипсометрии в области энергий от 1.2 до 5.2 eV. Также рассчитана электронная зонная структура с использованием эмпирического псевдопотенциала: валентная зона разделена на две подзоны, которые отдалены друг от друга на 7 eV. Определено расщепление кристаллического поля 0.2 eV, а спин-орбитальное расщепление составляет 0.9 eV. Оптические и люми-

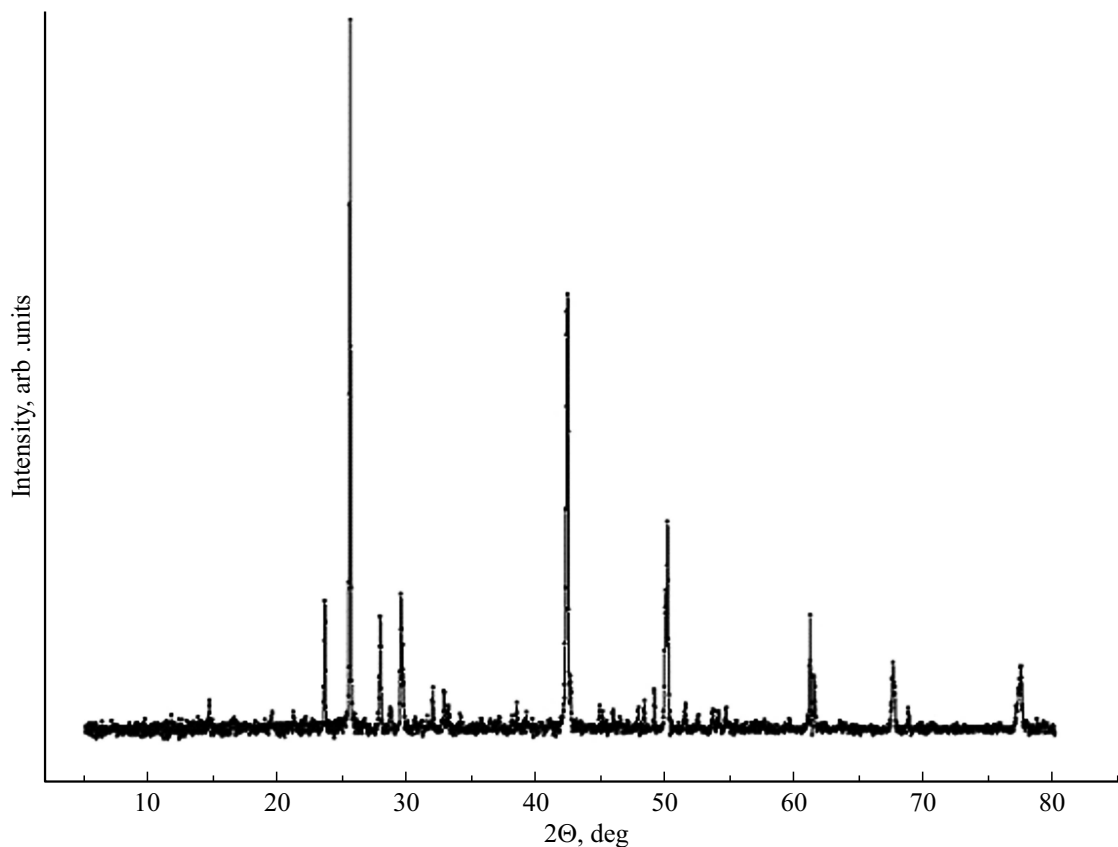


Рис. 1. Рентгенограмма  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ .

несцентные свойства изучены также в [4]. Ширина запрещенной зоны при комнатной температуре равна 1.35 eV. Из люминесцентных измерений определено положение глубоких донорных состояний ниже дна зоны проводимости ( $\sim 190$  meV) и акцепторные уровни выше валентной зоны (50 и 86 meV). В работе [5] для ширины запрещенной зоны получено значение 1.25 eV. Из расчетов парциальной плотности состояний сделан вывод о главной роли  $p$ - $d$ -гибридизации в формировании ширины запрещенной зоны. Диэлектрические постоянные рассчитаны как  $\epsilon_1(0)_\perp = 10.94$ ,  $\epsilon_1(0)_\parallel = 7.71$ , коэффициенты преломления  $n(0)_\perp = 3.3$  и  $n(0)_\parallel = 2.77$ . В [6] для ширины запрещенной зоны получено значение 1.5 eV, а в [7] из расчетов получено значение 1.9 eV. Как видно, имеется разброс в значениях оптических параметров (ширины запрещенной зоны и т.д.). Исследования ИК-отражения в  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  проведены в поляризованном излучении в [8]. Обнаружены десять мод: 5 мод для поляризации  $E \parallel c$ , 5 мод для поляризации  $E \perp c$ .

Ранее нами были рассчитаны дисперсия фононов и плотность фононных состояний  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  [9] и  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  [10]. В настоящей работе представлены результаты *ab initio* расчета плотности фононных состояний и дисперсии фононов в высокосимметричных точках и линиях зоны Бриллюэна (ЗБ)  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  с целью выяснения влияния анионов (Se, S, Te) на динамические

свойства. Как нам известно, в литературе отсутствует *ab initio* расчет фононного спектра  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ .

Несмотря на большой объем экспериментальных данных по кристаллам  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ , в литературе отсутствуют систематические теоретические исследования, связанные с расчетами их электронно-энергетической структуры и описаниями основных особенностей химической связи в них, а также динамических характеристик, определяющие термодинамические характеристики и оптические свойства кристаллов в инфракрасной области. В данной статье представлены результаты экспериментального и теоретического исследования электронных структур, оптических и динамических свойств кристалла  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ .

## 2. Методика эксперимента, кристаллическая структура и метод расчета

Образцы для измерений были синтезированы из исходных компонентов Cd, Ga и Te взятых в стехиометрическом соотношении в графитизированных кварцевых ампулах. Образцы имели форму пластинок с размерами  $5 \times 5$  mm. Рентгендифрактометрические исследования проводились на приборе Bruker D8 Advance.  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  кристаллизуется в тетрагональной структуре (пр. гр.  $I4$ ).

**Таблица 1.** Структурные параметры  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ 

$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$	Литература
6.10	11.70	1.918	[11]
6.18	12.22	1.977	[5]
6.278	12.00	1.911	[2]
6.04	12.135	2.005	Данная работа (эксп.)
6.12	11.86	1.94	Данная работа (теория)

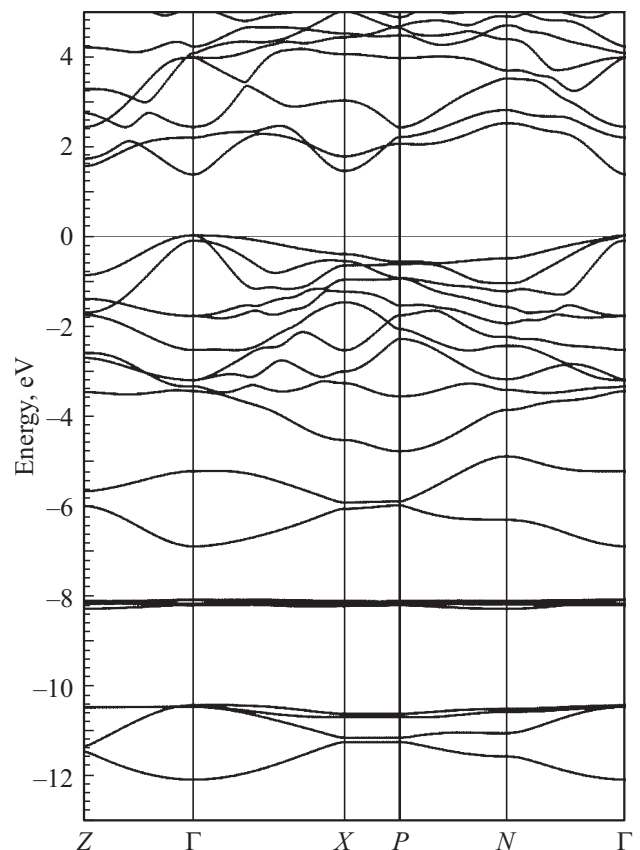
На рис. 1 представлена рентгенограмма  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ . Полученные нами параметры решетки (табл. 1) согласуются с результатами авторов [2,5,11]. Измерения спектров комбинационного рассеяния в  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  были проведены на конфокальном рамановском микроспектрометре Nanofinder 30 (Токуо Instr., Japan). В качестве источника возбуждения использовался лазер Nd:YAG с выходной длиной волны излучения  $\lambda = 532 \text{ nm}$  и максимальной мощностью 10 mW. Спектральное разрешение было не хуже  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Детектором рассеянного излучения являлась охлаждаемая (термоэлектрическим способом до  $-100^\circ\text{C}$ ) CCD камера (1024 на 12 pixel), работающая в режиме счета фотонов. Измерения спектров комбинационного рассеяния света производились в геометрии обратного рассеяния. Спектры ИК-отражения были сняты на приборе ИК-спектрофотометре ThermoNicolet (с приставкой micro-specular reflectance accessory -2x 186-0324). Спектральное разрешение —  $4 \text{ cm}^{-1}$ , угол падения  $\alpha = 20^\circ$ , количество сканов 256, приемник DTGS (полиэтиленовое окно). В процессе эксперимента для удаления паров воды использовался генератор сухого воздуха: Parker Balston — 74-5041. *Ab initio* расчеты электронных и оптических свойств проводились на основе DFT, а динамические характеристики с помощью теории возмущений функционала плотности DFPT (Density Functional Perturbation Theory) [12–14] с использованием метода псевдопотенциала на основе плоских волн, реализованного в коде ABINIT [15]. В этой работе были использованы сохраняющие нормы псевдопотенциалы Hartwigsen-Goedecker-Hutter [16]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в обобщенном градиентном приближении (GGA) [17]. В разложении волновых функций были учтены плоские волны с энергией до 80 Ry, что обеспечивает хорошую сходимость полной энергии. Суммирование по ЗБ выполнялись на сетке  $4 \times 4 \times 4$  Монкхорст–Пака [18].

Параметры решетки и равновесные положения атомов в элементарной ячейке определялись минимизацией сил Геллмана–Фейнмана. Равновесные положения атомов в элементарной ячейке были найдены методом BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) с использованием экспериментальных данных в качестве начальных значений. Процесс минимизации продолжался до тех пор, пока силовые модули не оказывались меньше  $10^{-8} \text{ Ry/Bohr}$ . При расчете плотности фононных состояний была использована сетка  $40 \times 40 \times 40$  точек в ЗБ. Для получения LO-TO-расщепления в центре ЗБ при полярных модах, учтено дальнедействующее кулоновское

поле и в динамическую матрицу добавлен неаналитический член, который зависит от тензоров эффективного заряда Борна и электронной диэлектрической проницаемости. Зависимость сходимости полной энергии и сил Геллман–Фейнмана от сетки Монкхорста–Пака и от максимальной энергии плоских волн с учетом оптимальной употребляемой машинной времени для вычислений показали, что сетка  $4 \times 4 \times 4$  и максимальная энергия плоских волн 80 Ry в разложении волновых функций дают достаточно хорошие результаты для электронных и динамических свойств  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ .

### 3. Электронная структура и оптические функции

Зонная структура и проектированные на атомы парциальные плотности состояний (PDOS) показаны на рис. 2 и 3 соответственно. Зонная структура  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  обладают рядом характерных особенностей: валентная зона состоит из четырех подзон. Нижняя подзона шириной  $\sim 1 \text{ eV}$ , состоящая из четырех зон, отдалена от остальных энергетическим зазором  $\sim 3 \text{ eV}$  и происходит из  $s$ -состояний халькогена Te с небольшим вкладом  $d$ -состояний атома Cd. Как следует из PDOS бездисперсионные состояния около  $-8 \text{ eV}$  обязаны своим происхождением  $d$ -состояний атомов Cd. Анализ парциальной плотности состояний показывает, что группа валентных

**Рис. 2.** Зонная структура  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ .

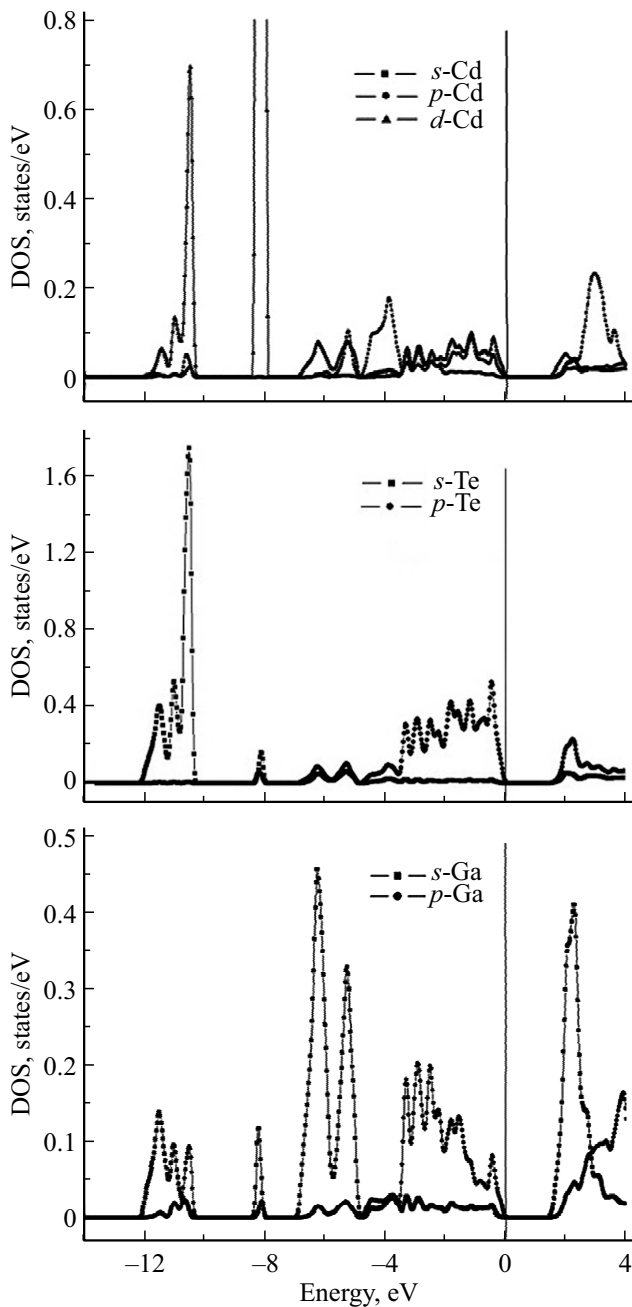


Рис. 3. Парциальные плотности состояний атомов Cd, Ga и Te. Уровень Ферми соответствует нулевой энергии.

зон около  $-6\text{ eV}$  происходит из  $s$ -состояний Ga. Наконец, самую верхнюю группу валентных зон можно приписать  $p$ -состояниям атома Te с малым вкладом  $p$ - и  $d$ -состояний Cd и  $p$ -состояний Ga. Потолок валентной зоны и абсолютный минимум зоны проводимости находится в точке  $\Gamma$  и соответственно,  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $\sim 1.5\text{ eV}$ . Из парциальной плотности состояний также видно, что потолок валентной зоны в основном состоит из  $p$ -состояний атома Te, а дно зоны проводимости состоит из  $s$ -состояний атома Ga с некоторой

примесью  $p$ -состояний атома Te. Из него же следует, что  $p$ -состояния атома Ga гибридизуются с  $p$ -состояниями атома Te.

Сравнение рассчитанных оптических свойств с экспериментами позволяет нам проверить правильность нашей зонной структуры. Собственные значения и собственные векторы полученные из расчетов зонной структуры использовались для определения действительной и мнимой частей диэлектрической функции, коэффициента поглощения и показателя преломления. Рассчитанные и измеренные оптические функции  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  показаны на рис. 4, 5 и 6. Отметим, что только прямые переходы, которые сохраняют импульс, включены в наши расчеты для оптических свойств. Непрямые переходы с участием фононов оказывают очень слабое влияние на край поглощения, так как  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  является прямозонным полупроводником.

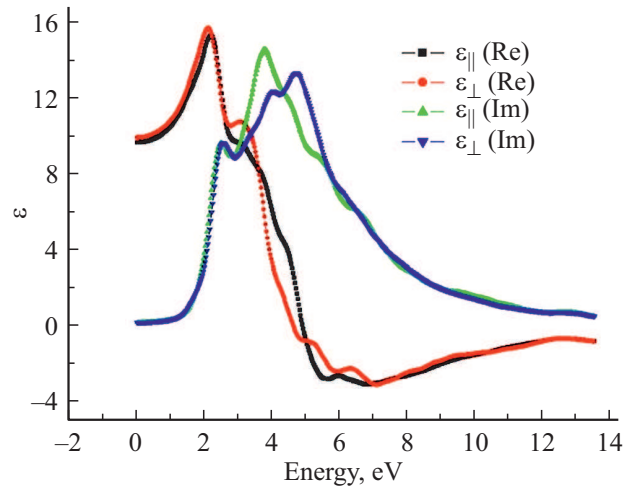


Рис. 4. Реальные и мнимые части диэлектрической функции  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  ( $\parallel$  — вдоль тетрагональной оси  $c$ ,  $\perp$  — перпендикулярно тетрагональной оси  $c$ ).

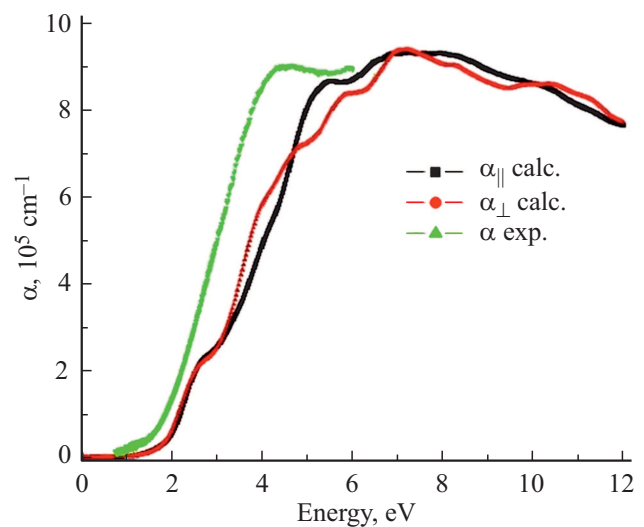


Рис. 5. Спектр оптического поглощения  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ .

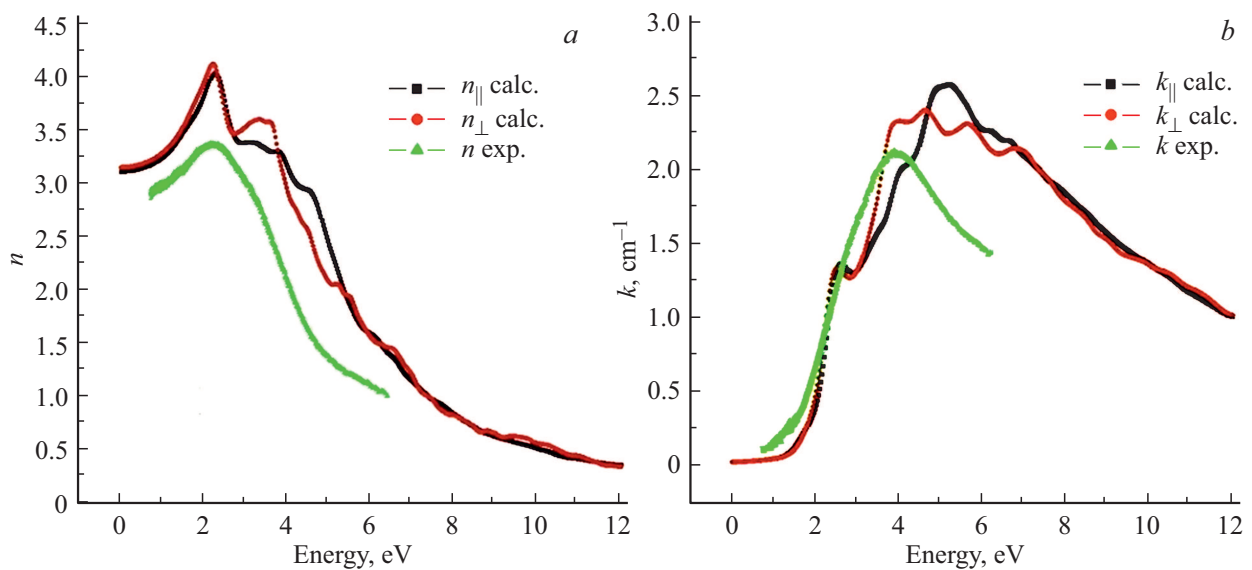


Рис. 6. Показатели преломления  $n$  и экстинкции  $k$  для  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ .

Рассчитанные действительные и мнимые части диэлектрической функции  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  показаны на рис. 4. Основные пики рассчитанной действительной и мнимой части расположены около 4.0 и 2.0 eV, соответственно. На рис. 5 и 6 показаны измеренные и рассчитанные коэффициент поглощения  $\alpha$ , показатели преломления  $n$  и экстинкции  $k$ , соответственно. Высокое значение коэффициента поглощения  $\alpha$ , его резкое увеличение в области энергий 1.5–3.15 eV свидетельствуют о прямом разрешенном характере запрещенной зоны. Из графика экспериментально определенного коэффициента поглощения  $\alpha$  следует, что ширина запрещенной зоны составляет  $\sim 1.6$  eV и  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  является прямозонным полупроводником. Это значение отлично согласуется с нашим теоретическим значением края поглощения, которое составляет около 1.5 eV, а также подтверждает наш теоретический результат о прямозонности данного кристалла и доказывает правильность рассчитанной зонной структуры. Кроме того, экспериментально определенный коэффициент поглощения  $\alpha$  достигает плато на уровне около 5.0 eV. Эта особенность также хорошо воспроизводится нашим рассчитанным спектром на рис. 5. Наконец, измеренный показатель преломления достигает максимума около 2.4 eV, что соответствует теоретическому положению пика, хотя теоретический пик намного шире, чем экспериментальный. Теоретическое и экспериментальное значения статического показателя преломления (значение показателя преломления при

нулевой энергии) в случае  $E_{\perp c}$  и  $E_{\parallel c}$  составляют  $\sim 3.0$ , как показано на рис. 6. В табл. 2 приведены некоторые диэлектрические параметры  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ . В целом все рассчитанные из первых принципов оптические свойства хорошо согласуются с экспериментальными данными.

#### 4. Колебательные свойства

В примитивной ячейке  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  имеются 7 атомов и следовательно, фононный спектр имеет 21 нормальных фононных мод. Теоретико-групповой анализ дает следующие фононные моды:  $\Gamma = 3A + 6B + 6E$ , акустические моды  $\Gamma_{\text{acoustic}} = B + E$  и оптические моды  $\Gamma_{\text{optic}} = 3A + 5B + 5E$ . Фононные моды симметрии  $E$  двукратно вырождены.

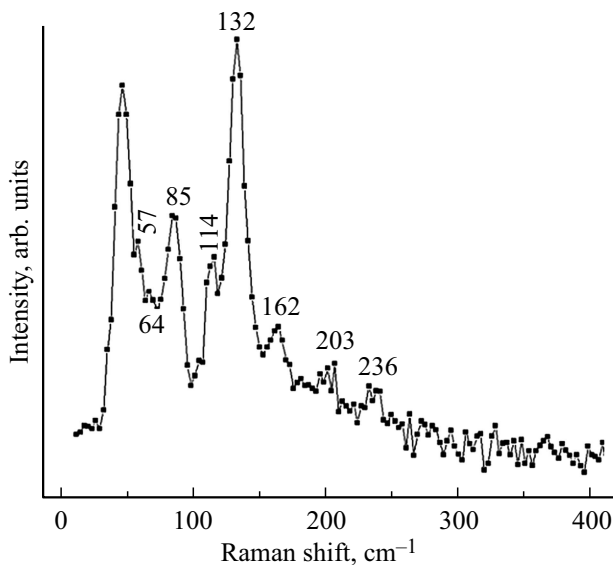
Все оптические моды являются раман-активными,  $B$ - и  $E$ -моды активны также в инфракрасном отражении для  $E_{\parallel c}$  и  $E_{\perp c}$  поляризации соответственно. Моды  $A$  являются неполярными рамановскими модами, в то время как моды  $B$  и  $E$  являются полярными модами и, следовательно, демонстрируют продольно-поперечное оптическое расщепление (LO-TO). Анализ вектора смещения атомов показывает, что в полносимметричных  $A$  модах смещение атомов происходит, в основном, вдоль кристаллографических осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , а в модах  $B$ , атомы катионной решетки смещаются относительно анионной подрешетки вдоль тетрагональной оси  $c$ . Колебания мод симметрии  $E_x$  и  $E_y$  происходит преимущественно в плоскости  $ab$ , перпендикулярной оси  $c$  вдоль кристаллографических осей  $x$  и  $y$  соответственно. На рис. 7, 8 приведены спектры комбинационного рассеяния и ИК-отражения, соответственно. Восемь из восемнадцати раман-активных мод и двенадцать ИК-активных мод обнаружены и идентифицированы (табл. 3). Результаты *ab initio* расчетов фононного спектра были использованы

Таблица 2. Некоторые диэлектрические параметры  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$

$\epsilon_1(0)_{\perp}$	$\epsilon_1(0)_{\parallel}$	$n(0)_{\perp}$	$n(0)_{\parallel}$	Литература
10.94	7.71	3.3	2.77	[5]
9.53	9.56	3.09	3.09	[2]
9.9	9.6	3.12	3.1	Данная работа (теория)

**Таблица 3.** Экспериментально определенные и вычисленные с учетом макроскопического электрического поля в направлении [100] (в декартовых координатах) частоты оптических фононов в CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>

Mode	CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>			CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>			CdGa <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>			
	$\omega_{\text{theo}}$ , cm <sup>-1</sup> [10]	$\omega_{\text{exp}}$ , cm <sup>-1</sup>		$\omega_{\text{theo}}$ , cm <sup>-1</sup> [9]	$\omega_{\text{exp}}$ , cm <sup>-1</sup>		$\omega_{\text{theo}}$ , cm <sup>-1</sup> данная работа	$\omega_{\text{exp}}$ , cm <sup>-1</sup>		
		IR [19]	R [10]		IR [20]	R [21]		IR данная работа	R данная работа	IR [8]
A(R)	221.67 311.54 352.88		219 310 351	138 184 199.8		140 189.9 266	102 132 138.8		132	
B(IR,R)	87.85 165.66 260.62 316.54 369.01	162/168 238/245 262/269 330/343 367/393	165 — 260 322 392	76.3 123.49 197.49 210.41 257.98	122 125 198 225 275	75 125/127 225 247 275	63.4 90.2 161.2 172.6 228.1	58/77 98 182 237	57 85 114 234	53/56 93/98 192/203 217/228 232/236
E <sub>x</sub> (IR,R) LO	88.75 138.03 253.48 349.77 377.64	86/— 136/144 238/253 318/346 360/385	83 135 243 — 361	68 103.08 184.35 239 266.45	180 242 274	67.6 104.4 181 242 278	52.6 75.8 150.2 197 215.1	78 140 201 213	162 203	142 186 205 216 247
E <sub>x</sub> (IR,R) TO	85.78 137.33 249.36 321.92 355.57			66 102 179 232 246			50.1 75.8 146.9 192 205.6	155 220		130 169 197 210 223

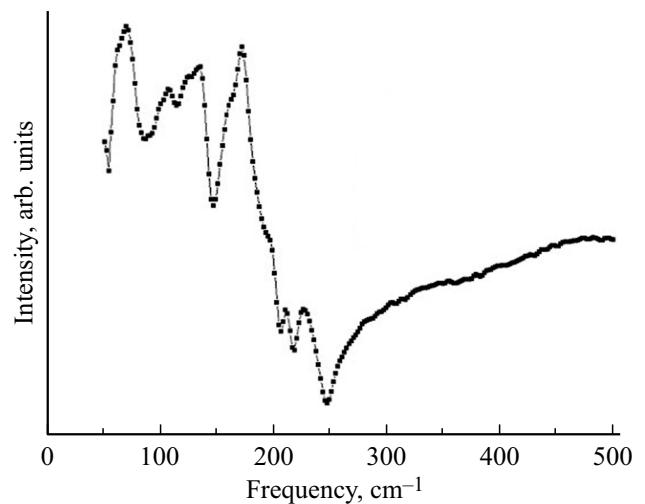


**Рис. 7.** Спектр комбинационного рассеяния света CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>.

для детального определения и идентификации этих колебаний. Дисперсия фононных мод CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> вдоль высокосимметричных линий зоны Бриллюэна показана на рис. 9. Как видно из рис. 9, дисперсия оптических фононов во всех симметричных направлениях, кроме линии PN, является незначительной, что указывает на

слабое межатомное взаимодействие особенно в направлении ГЗ вдоль тетрагональной оси *c*. ИК-активные *B*- и *E*-моды вызывают LO-TO-расщепление в центре ЗБ и видны как разрывы в спектре (рис. 9).

Сравнение фононных спектров изоструктурных соединений CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> [9], CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [10] и CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, показывает, что характер дисперсии фононов у всех соединений в общем совпадают. Можно выделить два существенных различия: во-первых, с уменьшением атомной массы



**Рис. 8.** Спектр ИК-отражения CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>.

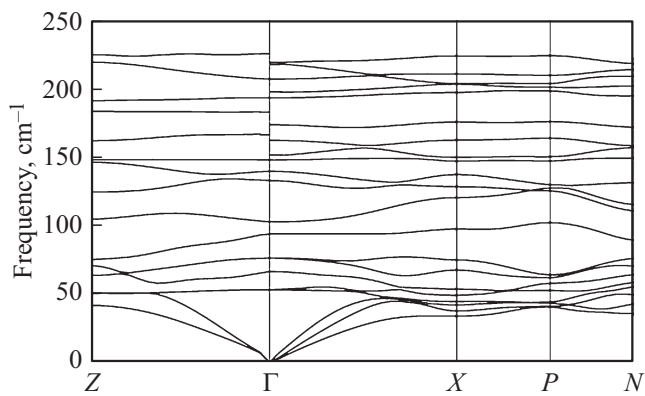


Рис. 9. Дисперсия фононов в  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ .

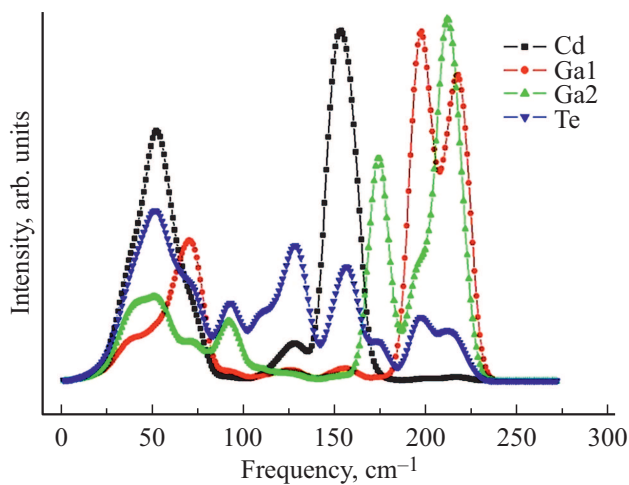


Рис. 10. Проектированные на атомы плотности фоновых состояний в  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ .

аниона значения частот соответствующих оптических мод уменьшаются, во-вторых, энергетические щели в фоновом спектре  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , являющиеся результатом большой разности масс между атомами катиона (Cd, Ga) и аниона (S), в фоновом спектре  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  уменьшаются, а в фоновом спектре  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  исчезают. А также, вклад халькогена в плотности фоновых состояний сдвигается в сторону низких частот по мере увеличения атомной массы анионов (S, Se, Te). Проектированные на атомы плотности фоновых состояний (Ph.PDOS) показаны на рис. 10. Анализ собственных векторов для каждого атома в примитивной ячейке и Ph.PDOS показывают, что акустические и низкочастотные оптические ветви с *B*- и *E*-модами в частотном интервале от 0 до  $60\text{ cm}^{-1}$  с максимумом при  $50\text{ cm}^{-1}$  включают в себя движение атомов Cd и Te. Второй частотный интервал от  $85$  до  $170\text{ cm}^{-1}$  с максимумом при  $155\text{ cm}^{-1}$  в основном, связан с колебанием атома Cd, с небольшим вкладом Te. В этом интервале атомы Ga в фоновых колебаниях не участвуют.

Надо отметить, что атомы Cd участвуют в колебаниях только в частотных интервалах  $20\text{--}85\text{ cm}^{-1}$  и

$140\text{--}170\text{ cm}^{-1}$ . В области средних частот их вклад почти отсутствует. Высокочастотная третья область, в основном, связана с движением атомов Ga в двух кристаллографических позициях (2*b*) и (2*c*). Наиболее интенсивный пик спектра при  $132\text{ cm}^{-1}$  соответствует *A*-моду в колебаниях которых участвуют только атомы аниона Te. Эта мода называется „дышащей“ поскольку она связана со симметричным колебанием анионов относительно стехиометрической вакансии. Низкочастотные и высокочастотные области, в основном, соответствуют модам *B* и *E*, в то время как неполярные моды *A* расположены в области средних частот. В табл. 3 приведены теоретически рассчитанные фоновые частоты с учетом макроскопического электрического поля (с направлением [100] в декартовых координатах) и частоты фононов из экспериментальных исследований ИК- и КР-спектров  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ . Как видно из таблицы, теоретически и экспериментально определенные частоты находятся в удовлетворительном согласии.

## 5. Заключение

Нами были проведены измерения комбинационного рассеяния и оптического поглощения в дефектном халькопирите  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$ , которые были сравнены с *ab initio* расчетами электронной структуры и динамики решетки. Наши ИК- и КР-измерения, дополненные теоретическими расчетами динамики решетки, позволили определить и идентифицировать наблюдаемые ИК- и КР-активные моды.

Результаты расчета и эксперимента показывают, что  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  является разрешенным прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $\sim 1.5\text{ eV}$  и  $\sim 1.6\text{ eV}$  соответственно.

По мере увеличения атомной массы аниона (S, Se, Te) в  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  и  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  величины частот соответствующих оптических мод уменьшаются, энергетические щели в фоновом спектре сужаются, а в  $\text{CdGa}_2\text{Te}_4$  исчезают. Вклад колебаний атомов халькогена (S, Se, Te) сдвигается в сторону низких частот по мере увеличения атомной массы атома халькогена. Низкочастотные и высокочастотные области в основном, соответствуют модам *B* и *E*, в то время как неполярные моды *A* расположены в области средних частот. Наиболее интенсивный пик спектра при  $132\text{ cm}^{-1}$  соответствует *A* моде, которая связана со симметричным колебанием анионов относительно стехиометрической вакансии.

## Благодарности

Авторы считают своим долгом выразить благодарность А.С. Бондякову (ОИЯИ, Россия) и Д.А. Кулиеву (Институт физики НАН Азербайджана), а также всему коллективу Дата-центра Института физики НАН Азербайджана, за предоставленные ресурсы и техническую поддержку теоретических расчетов.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/02/1).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. ФТП **19**, 193 (1985).
- [2] Jiao Zhao-Yong, Guo Yong-Liang. Chin. Phys. B **21**, 12, 12310 (2012).
- [3] Shunji Ozaki, Keiichi Muto, Sadao Adachi. J. Phys. Chem. Solids **64**, 1935 (2003).
- [4] Shunji Ozaki, Keiichi Muto, Hisatoshi Nagata, Sadao Adachi. J. Appl. Phys. **97**, 043507 (2005).
- [5] S. Mishra, B. Ganguli. Preprint submitted to Elsevier. (August 4, 2015).
- [6] Mac Kinnon. In Tables of Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology/ Ed O. Madelung. Landolt-Börnstein. New Series, Group III, V. 17. Springer-Verlag, Berlin **124**, (1985).
- [7] X.S. Jiang, W.R. Lambrecht. Phys. Rev. B **69**, 035201(2004).
- [8] P.M. Nikolic, S.M. Stojilkovic. J. Phys. C **14**, L551 (1981).
- [9] З.А. Джахангирли, Т.Г. Керимова, Н.А. Абдуллаев, И.А. Мамедова, Н.Т. Мамедов. ФТП **51**, 5, 585 (2017).
- [10] З.А. Джахангирли, Т.Г. Керимова, И.А. Мамедова, Н.А. Абдуллаев, Н.Т. Мамедов. ФТП **60**, 11, 2265 (2018).
- [11] H. Hahn, G. Frank, W. Kligler, A.D. Storger, Z. AnorgAllg. Chem. **279**, 241 (1955).
- [12] P. Gianozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991).
- [13] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Gianozzi. Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [14] X. Gonze. Phys. Rev. B **55**, 10337 (1997).
- [15] X. Gonze, J.M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jallet. Comput. Mater. Sci. **25**, 478 (2002).
- [16] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
- [17] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [18] H. Monkhorst, J. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [19] Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайвер. ФТП **21**, 2791 (1979).
- [20] Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайвер. ФТП **21**, 1961 (1979).
- [21] Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, Н.Г. Дервишов, А.Ш. Хидиров, Ш.Н. Эфендиев. ФТП **23**, 638 (1981).

Редактор Д.В. Жуманов