

## Комбинационное рассеяние света в монокристаллах $ZnGa_2Se_4$

© Т.Г. Керимова<sup>†</sup>, И.А. Мамедова, Н.А. Абдуллаев, С.Г. Асадуллаева, З.И. Бадалова

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 29 октября 2013 г. Принята к печати 13 ноября 2013 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света в монокристаллах  $ZnGa_2Se_4$  при 300 К в различных геометриях эксперимента. Наблюдаемые частоты фононов идентифицированы по типам симметрии. Проведено сопоставление частот оптических фононов с конкретными смещениями атомов в элементарной ячейке.

### 1. Введение

Полупроводниковые соединения  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  ( $A$  — Zn, Cd;  $B$  — In, Ga;  $C$  — S, Se, Te), кристаллизующиеся в пространственной группе (пр.гр.)  $S_4^2$  (тиогаллат), являются кристаллохимическими аналогами соединений  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  ( $A$  — Cu, Ag;  $B$  — In, Ga;  $C$  — S, Se, Te) и  $A^{II} B^{IV} C_2^V$  ( $A$  — Zn, Cd;  $B$  — Si, Ge, Sn;  $C$  — As, P, N) со структурой халькопирита (пр.гр.  $D_{2d}^{12}$ ). Наблюдаемые в этих соединениях двулучепреломление, оптическая активность, яркая фотолюминесценция, высокая фоточувствительность выдвигают их в ряд перспективных материалов для использования в полупроводниковом приборостроении, а соединения  $A^{II} B^{IV} C_2^V$ , легированные Mn, являются перспективными материалами для спинтроники. Поэтому всестороннее исследование физических свойств этих материалов является актуальной задачей. Особое место принадлежит исследованиям электронных и фононных спектров полупроводниковых соединений, поскольку эти данные важны при объяснении теплоемкости, теплопроводности, оптических свойств, вычислениях зонной структуры, термодинамических параметров и др. В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров комбинационного рассеяния света в  $ZnGa_2Se_4$ .

Оптические фононы в  $ZnGa_2Se_4$  исследованы в [1,2]. В [1] спектры комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы в произвольной геометрии эксперимента. При идентификации оптических фононов по типам симметрии имеются разногласия. В [2] приводятся спектры инфракрасного отражения. Измерения проведены в поляризации параллельно и перпендикулярно тетрагональной оси  $C$ . Известно, что для получения полной информации о частотах оптических фононов по типам симметрии необходимы исследования спектров КРС в различных геометриях эксперимента.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров КРС в различных геометриях эксперимента. Цель настоящей работы — установление соответствия между частотами оптических фононов и конкретными смещениями атомов в элементарной ячейке и получение информации о силовых константах межатомных связей.

### 2. Получение монокристаллов и методика эксперимента

Монокристаллические образцы  $ZnGa_2Se_4$  были выращены методом газотранспортных реакций. В качестве газа-носителя использовался йод. Выращенные монокристаллы имели форму трехгранных призм с наиболее развитой гранью  $(1\bar{1}2)$ , с которой тетрагональная ось  $C$  составляет угол  $37^\circ$ . Некоторые образцы имели форму пластин с гранями  $(001)$ , т.е. тетрагональная ось была перпендикулярна плоскости поверхности  $xy$ . Пластины имели размеры  $5 \times 4 \times 3$  мм, из них готовились образцы в виде параллелепипеда с гранями, ориентированными вдоль кристаллографических осей для проведения измерений КРС в различных геометриях эксперимента. Из рентгенографических исследований вычислены параметры решетки:  $a = 5.496 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.99 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2$ , что согласуется с данными [3]. На рис. 1 приведен пример кристаллической решетки соединений с пр.гр.  $S_4^2$ .

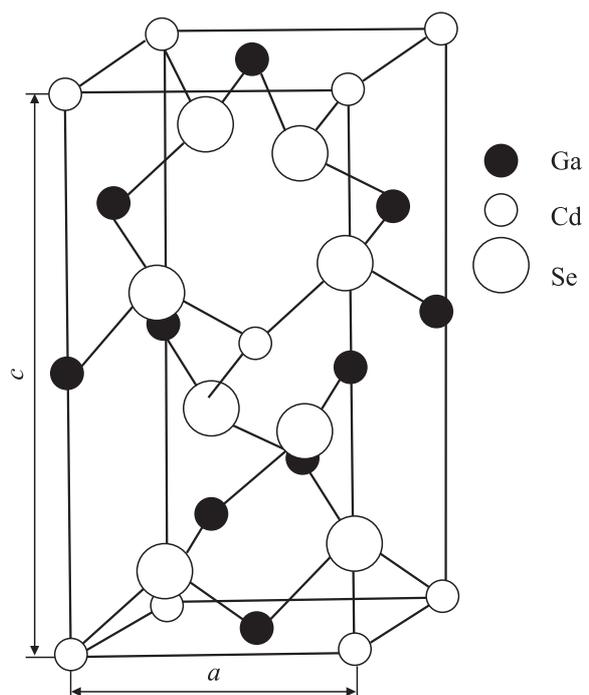


Рис. 1. Кристаллическая решетка соединений, кристаллизующихся в пространственной группе  $S_4^2$ , на примере  $CdGa_2Se_4$ .

<sup>†</sup> E-mail: taira-kerimova@mail.ru

Спектры КРС были измерены на приборе ДФС-12. В качестве источника возбуждения использовалась линия излучения аргонового лазера с длиной волны 5144.6 Å. В качестве приемника излучения использовался ФЭУ-79, работающий в режиме счета фотонов.

### 3. Обсуждение результатов

В элементарной ячейке имеется 7 атомов. Поэтому колебательный спектр состоит из 21 моды и описывается характерными для пр. гр.  $S_4^2$  следующими неприводимыми представлениями:

$$\Gamma_v = 3A(RS) + 5B(IR,RS) + 5E(IR,RS).$$

В спектрах КРС (RS) разрешены 3 моды симметрии  $A$ ; 5 мод симметрии  $B$  и 5 мод симметрии  $E$  разрешены как в спектрах инфракрасного ИК поглощения (IR), так и в спектрах КРС (RS). Одна мода симметрии  $B$  и одна двукратно вырожденная мода  $E$  являются акустическими. На рис. 2 представлены спектры КРС  $ZnGa_2Se_4$  в различных геометриях рассеяния при 300 К. Наблюдаемые частоты фононов идентифицированы по типам симметрии с использованием правил отбора для соответствующих геометрий эксперимента [4]. Результаты исследований приведены в табл. 1. В табл. 1 для сравнения также приведены частоты оптических фононов  $CdGa_2Se_4$  [5],  $AgGaSe_2$  [6],  $CuGaSe$  [7].

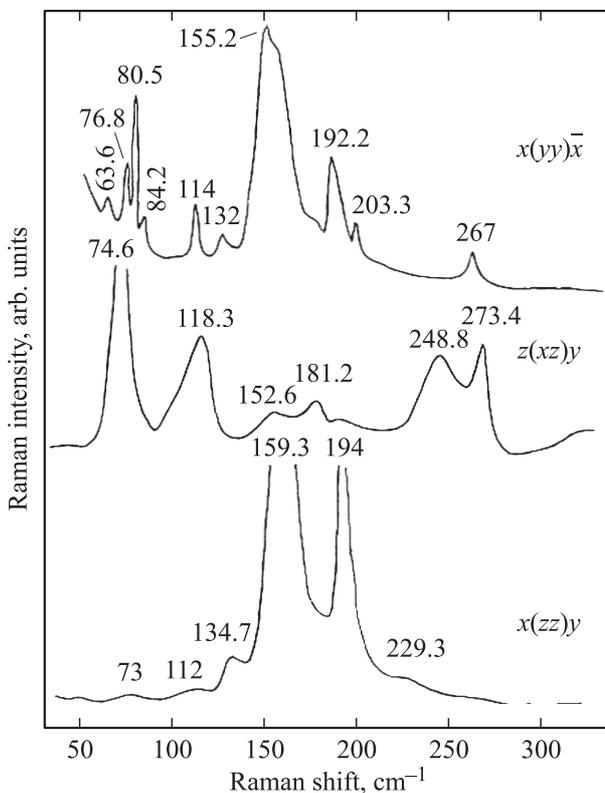


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света в геометриях рассеяния  $x(zz)y$ ,  $x(yz)\bar{y}$ ,  $z(xz)y$  в  $ZnGa_2Se_4$  при 300 К.

Таблица 1. Значения частот (в  $cm^{-1}$ ) оптических фононов в  $ZnGa_2Se_4$ ,  $CdGa_2Se_4$ ,  $CuGaSe_2$  и  $AgGaSe_2$

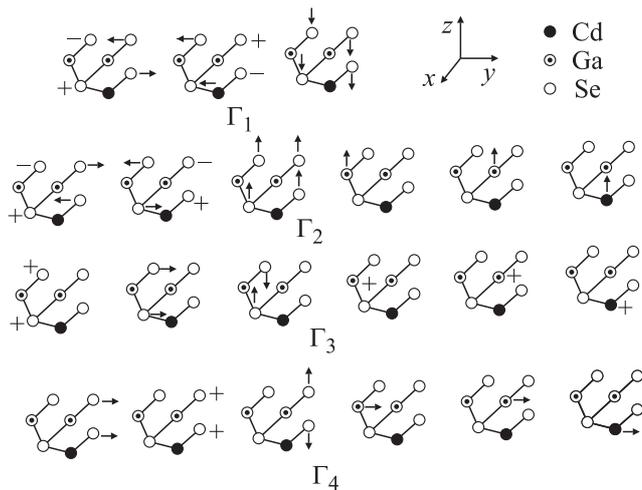
Симметрия	$ZnGa_2Se_4$		$CdGa_2Se_4$	$CuGaSe_2$	$AgGaSe_2$
	ИК спектр [2]	КРС	[5]	[6]	[7]
$B_1(LO)$	278		275	276	272
$B_2(LO)$	246		232		
$B_3(LO)$	200	203.3	198	190	
$B_4(LO)$	136	132	178		
$B_5(LO)$	81	84.2	122		
$B_1(TO)$	255	267	254	250	
$B_2(TO)$	230	229.3	220		
$B_3(TO)$	192	192.2	194	170	
$B_4(TO)$	126		176		
$B_5(TO)$	79	80.5	112		
$E_1(LO)$	275	273.4	274	278	276
$E_2(LO)$	245	248.8	242		
$E_3(LO)$	200	203.3	180	196	160
$E_4(LO)$		118.3	103		112
$E_5(LO)$	82	80.5	67		73
$E_1(TO)$	250	253	250	254	
$E_2(TO)$	236		236		238
$E_3(TO)$	190	193.4	174	178	
$E_4(TO)$		114	102		
$E_5(TO)$	80	80.5	66		
$A_1$		134.7	145		
$A_2$		159.3	185		179
$A_3$		194	204		

При сравнении высокочастотных мод в ряду соединений  $CdGa_2Se_4$  [5],  $ZnGa_2Se_4$ ,  $AgGaSe_2$  [6],  $CuGaSe_2$  [7] видно, что величины этих мод практически совпадают и не зависят от массы элементов I и II группы таблицы Менделеева. Следовательно, эти частоты связаны со смещениями атомов анионной подрешетки относительно трехвалентных катионов (Ga). Действительно, из анализа симметризованных смещений атомов в элементарной ячейке [8] (рис. 3) видно, что при синфазном смещении атомов анионной подрешетки вдоль оси  $z$  и в плоскости  $xu$  создается значительный дипольный момент. Таким образом, фононы симметрии  $B_1, B_2$  и  $E_1, E_2$  связаны с колебаниями диполя ( $2Ga-4Se$ ). Из вышеизложенного следует, что силовая константа связи ( $Ga-Se$ ) имеет такое же значение, как в  $CdGa_2Se_4$ , и равна  $0.63 \cdot 10^5$  дин  $\cdot$  см<sup>-1</sup> [9].

Следующие частоты  $B_3, B_4$  и  $E_3, E_4$ , так же как в случаях  $CdGa_2S_4$  и  $CdGa_2Se_4$  [10], связаны со смещениями атомов анионной подрешетки относительно двухвалентных катионов Zn (диполь  $Zn-4Se$ ). Модифицируя предложенную в [1] формулу для частот колебаний  $\nu$  диполя ( $Zn-4Se$ ), запишем ее в следующем виде:

$$\nu^2 = \frac{k}{m_C} \left( 1 + \frac{4m_C}{m_A} \right). \quad (1)$$

В выражении (1)  $k$  — силовая постоянная,  $m_C$  — масса аниона,  $m_A$  — масса двухвалентного катиона.



**Рис. 3.** Симметризованные смещения атомов в элементарной ячейке соединений, кристаллизующихся в пространственной группе  $S_4^2$ , на примере  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ .

Используя это соотношение, для отношения частот  $\nu(\text{ZnGa}_2\text{Se}_4)/\nu(\text{CdGa}_2\text{Se}_4)$  мы получили значение 1.24. Отношения частот  $B_3, B_4$  и  $E_3, E_4$  в этих соединениях равны 1.1–1.2. Последнее свидетельствует о том, что эти частоты обусловлены колебаниями диполя ( $\text{Zn}-4\text{Se}$ ). Низкочастотные моды  $B_5$  и  $E_5$ , по-видимому, связаны со смещениями атомов Zn.

В табл. 2 приведены значения длин межатомных связей, вычисленные по [11].

Из-за отсутствия тетрагонального сжатия длины межатомных связей А–С и В–С в  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$ , в отличие от  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ , имеют одинаковые значения. Поэтому можно предполагать, что силовые константы связей А–С и В–С в  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$  также имеют одинаковые значения. Этот вывод находится в согласии с результатами вычислений [12].

Анализ симметризованных смещений атомов в элементарной ячейке показал, что неполярные моды симметрии А должны наблюдаться при смещениях атомов анионной подрешетки вдоль кристаллографических осей  $x, y, z$  [8]. Действительно, как видно из рис. 2, в геометрии  $x(zz)y$  наибольшей интенсивностью обладают спектральные линии, соответствующие частотам 134.7, 159.3 и 194  $\text{см}^{-1}$ . В этой же геометрии эксперимента наблюдаются фононы с частотами 73 и 229.3  $\text{см}^{-1}$ . Значение частоты фонона 229.3  $\text{см}^{-1}$  по величине близко к значениям 230  $\text{см}^{-1}$   $B_2(\text{TO})$  в  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$  и 220  $\text{см}^{-1}$

**Таблица 2.** Значения параметров решетки и длины межатомных связей А–С, В–С в  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  и  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$

Соединение	$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$	А–С, Å	В–С, Å
$\text{CdGa}_2\text{S}_4$	5.55	10.19	1.834	2.519	2.207
$\text{CdGa}_2\text{Se}_4$	5.574	10.756	1.873	2.44	2.33
$\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$	5.485	10.97	2.00	2.375	2.375

$B_2(\text{TO})$  в  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ . Поэтому можно предположить, что наблюдаемый фонон с частотой 229.3  $\text{см}^{-1}$  имеет симметрию  $B_2(\text{TO})$ .

В геометрии рассеяния  $x(yu)\bar{x}$  (рис. 2) должны наблюдаться фононы симметрии А,  $B(\text{LO})$  и  $B(\text{TO})$ . В этой геометрии рассеяния наблюдается фонон с частотой 267.1  $\text{см}^{-1}$ , близкой по величине к частотам  $B_1(\text{LO})$  и  $B_1(\text{TO})$ . В этой же геометрии рассеяния наблюдаются фононы с частотами 114, 76.8 и 63.6  $\text{см}^{-1}$ . Фонон с частотой 114  $\text{см}^{-1}$  идентифицирован как фонон симметрии  $E_4(\text{TO})$ .

В геометрии рассеяния  $z(xz)y$  и  $x(yz)\bar{x}$  (рис. 2) должны наблюдаться двукратно вырожденные фононы  $E(\text{LO})$ ,  $E(\text{TO})$ . Идентификация частот приведена в табл. 1.

В этой геометрии рассеяния, так же как в случаях  $x(zz)y$  и  $x(yu)\bar{x}$ , наблюдается дополнительная мода 74.6  $\text{см}^{-1}$ . Как видно из изложенного, наряду с частотами, разрешенными для соответствующих геометрий эксперимента, наблюдаются дополнительные частоты. Наблюдение частот, запрещенных правилами отбора для соответствующих геометрий эксперимента в нецентросимметричных кристаллах, обусловлено наличием двулучепреломления.

Вообще, моды, активные в спектрах комбинационного рассеяния света, могут быть идентифицированы независимо и однозначно при исследовании спектров КРС в различных геометриях эксперимента. Однако на практике этого достичь очень сложно. Как видно из рис. 2, некоторые моды типа А, В и Е наблюдаются в геометриях эксперимента, где они должны быть запрещены, с различной интенсивностью. Это объясняется тем, что из-за двулучепреломления имеет место деполяризация. В одноосных кристаллах  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$  (пр. гр.  $S_4^2$ ) двулучепреломление приводит к тому, что даже при незначительной ошибке в ориентации кристалла в определенных геометриях эксперимента в спектрах КРС наряду с модами, соответствующими поляризации возбуждающего луча, регистрируются также моды, возникающие за счет двулучепреломления. Поэтому в одном и том же спектре могут наблюдаться фононы симметрии А, В и Е. При этом интенсивность этих линий определяется как силой осциллятора этих колебаний, так и интенсивностью обыкновенного и необыкновенного лучей.

## 4. Заключение

На основании анализа симметризованных смещений атомов в элементарной ячейке и кристаллохимическую близость соединений, кристаллизующихся в структуре титогаллата (пр. гр.  $S_4^2$ ) и халькопирита (пр. гр.  $D_{2d}^{12}$ ), показано, что высокочастотные моды  $B_1, B_2$  и  $E_1, E_2$  обусловлены смещениями атомов анионной подрешетки относительно трехвалентных катионов Ga (диполь  $(2\text{Ga}-4\text{Se})$ ). Моды симметрии  $B_3, B_4$  и  $E_3, E_4$  связаны со смещениями атомов анионной подрешетки относительно двухвалентных катионов Zn (диполь  $\text{Zn}-4\text{Se}$ ). Показано, что силовые константы межатомных связей А–С и В–С имеют близкие значения.

## Список литературы

- [1] P.P. Lottici, C. Razzetti. *Solid State Commun.*, **46**, 681 (1983).
- [2] A. Eifler, G. Krauss, V. Riede, V. Krämer, W. Grill. *J. Phys. Chem. Sol.*, **66**, 2052 (2005).
- [3] H. Nhan, G. Frank, W. Klinger, A. Stoerger, S. Stoerger. *Anorg. Allgem. Chem.*, **279**, 241 (1955).
- [4] R. Vacewicz, Y.P. Lottici, R. Rozetti. *J. Physica C: Sol. St. Phys.*, **12**, 3603 (1979).
- [5] Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайбер. *ФТТ*, **21**, 1961 (1979).
- [6] I.V. Bondar, A.G. Karoza, G.F. Smirnova. *Phys. Status Solidi B*, **84**, K65 (1977).
- [7] J.P. van der Ziel, A.E. Meixner, H.M. Kasper, J.A. Ditzemberger. *Phys. Rev. B*, **9**, 4286 (1974).
- [8] Т.Г. Керимова. Докл. АН АзССР, **35**, 33 (1979).
- [9] Т.Г. Керимова, А.Ш. Хидиров, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайбер. *ФТТ*, **27**, 1570 (1985).
- [10] Т.Г. Керимова, Н.А. Абдуллаев, И.А. Мамедова, З.И. Бадалова, Р.А. Гулиев, Р. Раузар, К. Wakita, Н.Т. Мамедов. *ФТП*, **47**, 751 (2013).
- [11] S.C. Abrahams, U.I. Bernstein. *J. Chem. Phys.*, **55**, 796 (1974).
- [12] P.P. Lottici, G. Antonioni, C. Razzetti. *J. Phys. Chem. Sol.*, **49**, 1057 (1988).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## Raman scattering in $ZnGa_2Se_4$ single crystals

*T.G. Kerimova, I.A. Mamedova, N.A. Abdullayev,  
S.Q. Asadullayeva, Z.I. Badalova*

Institute of Physics,  
Azerbaijan National Academy of Sciences,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** Raman spectra of  $ZnGa_2Se_4$  single crystals in various experimental geometries at 300 K have been investigated. The observed phonon frequencies were identified analysis the symmetry using. The comparison of optical phonon frequencies with atoms displacements in the unif cell was given.