

Оптические фононы в твердых растворах $\text{CdGa}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$

© Т.Г. Керимова[¶], Н.А. Абдуллаев, И.А. Мамедова, З.И. Бадалова, Р.А. Гулиев,
Р. Паузар*, К. Wakita*, Н.Т. Мамедов

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан
* Chiba Institute of Technology,
275-0016 Narashino, Chiba, Japan

(Получена 23 июля 2012 г. Принята к печати 13 августа 2012 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния в твердых растворах $\text{CdGa}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ ($x = 0.1, 0.2, \dots 0.9$). В твердых растворах $\text{CdGa}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ наблюдается как одномодовое, так и двумодовое поведение оптических фононов. Наблюдаемая оптическая мода при 138 см^{-1} не зависит от состава. По-видимому, эта мода является „дыхательной модой“ и обусловлена с движением атомов анионной подрешетки относительно вакансии. Показано, что высокочастотные моды симметрии $B_1(\text{LO}, \text{TO})$, $B_2(\text{LO}, \text{TO})$ обусловлены синфазными движениями атомов анионной подрешетки вдоль тетрагональной оси c относительно трехвалентных атомов Ga. Двукратно вырожденные моды симметрии $E_1(\text{LO}, \text{TO})$, $E_2(\text{LO}, \text{TO})$ обусловлены синфазными движениями атомов анионной подрешетки относительно трехвалентных атомов Ga катионной подрешетки в плоскости $xу$ (диполь $2\text{Ga}-4\text{C}$), где С — сера, селен. Оптические моды симметрии $B_3(\text{LO}, \text{TO})$, $B_4(\text{LO}, \text{TO})$ связаны с движениями атомов анионной подрешетки относительно атомов Cd вдоль тетрагональной оси c . Двукратно вырожденные моды $E_3(\text{LO}, \text{TO})$ и $E_4(\text{LO}, \text{TO})$ связаны с движениями атомов анионной подрешетки относительно атомов Cd (диполь $\text{Cd}-4\text{C}$). Низкочастотные моды $B_5(\text{LO}, \text{TO})$ и $E_5(\text{LO}, \text{TO})$ являются аналогами акустических фононов на краю зоны Бриллюэна сфалерита.

1. Введение

Соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ (A—Zn, Cd; B—In, Ga; C—S, Se, Te), кристаллизующиеся в пространственной группе S_4^2 , привлекают внимание исследователей в связи с возможностью использования их в полупроводниковом приборостроении. Для этих соединений характерны двулучепреломление, значительные величины коэффициента нелинейной восприимчивости, высокая фоточувствительность, яркая фотолюминесценция. Особое место занимают исследования электронных и фононных состояний как экспериментально, так и теоретически. С одной стороны, знание фононных спектров, их зависимость от температуры, давления и других внешних факторов важны при объяснении механизмов теплоемкости, теплопроводности в полупроводниковых соединениях. Совместные теоретические и экспериментальные исследования фононных спектров позволяют получить информацию о частотах фононов, силовых константах межатомных связей, о фонон-фононном, фонон-электронном взаимодействиях и др.

С другой стороны, актуальной задачей является исследование твердых растворов полупроводниковых соединений. Плавное изменение многих параметров (ширина запрещенной зоны, эффективная масса носителей, фотопроводимость, фотолюминесценция и др.) создают возможность для использования их в качестве перестраиваемых оптоэлектронных преобразователей.

Ранее нами были исследованы спектры инфракрасного отражения и комбинационного рассеяния света в CdGa_2Se_4 и CdGa_2S_4 [1–3]. Наблюдаемые оптические фононы идентифицированы по типам симметрии. Оп-

тические фононы методом комбинационного рассеяния света исследованы также в [4–8]. Имеется хорошее согласие при идентификации фононов по типам симметрии. В работе [9] исследованы спектры комбинационного рассеяния твердых растворов $\text{CdGa}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$. Для идентификации оптических фононов использована сфалеритоподобная модель.

В данной работе приводятся результаты исследования спектров комбинационного рассеяния в твердых растворах $\text{CdGa}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ с целью установления соответствия между частотами оптических фононов и смещениями атомов в элементарной ячейке.

2. Получение монокристаллов $\text{CdGa}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ и методика эксперимента

Монокристаллы твердых растворов $\text{CdGa}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ были выращены методом газотранспортных реакций. В качестве транспортера использовался кристаллический иод. Были проведены рентгенографические исследования, определены параметры решетки, пространственная группа S_4^2 . Параметр a при замене селена на серу практически не изменяется, а параметр c уменьшается, при $x = 0.4-0.6$ наблюдается нелинейная зависимость (т.е. правило Вегарта нарушается). По известным параметрам a и c вычислены длины связей A—C (Cd—S, Se) и B—C (Ga—S, Se) согласно [10]. Результаты приведены в таблице 1.

Видно, что длины связей отличаются от равновесной длины связи в идеальной тетраэдрической структуре $d = 2.5488 \text{ \AA}$. Последнее связано с сжатием решетки вдоль тетрагональной оси C .

[¶] E-mail: taira-kerimova@mail.ru

Таблица 1. Параметры решетки и длины межатомных связей в монокристаллах CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	A–C, Å	B–C, Å
CdGa_2S_4	5.55	10.19	1.834	2.519	2.207
CdGa_2Se_4	5.574	10.756	1.873	2.44	2.33

Измерения спектров комбинационного рассеяния были проведены на конфокальном рамановском микроспектрометре Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan). В качестве источника возбуждения использовался лазер Nd:YAG с выходной длиной волны излучения $\lambda = 532 \text{ нм}$ и максимальной мощностью 10 мВт. Спектральное разрешение было не хуже 0.5 см^{-1} . Детектором рассеянного излучения являлась охлаждаемая (термоэлектрическим способом до -100°C) CCD камера (1024 на 128 пикселя), работающая в режиме счета фотонов. Измерения спектров комбинационного рассеяния света твердых растворов $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$ производились в геометрии обратного рассеяния.

3. Экспериментальные результаты и обсуждения

Полупроводниковые соединения CdGa_2Se_4 и CdGa_2S_4 являются кристаллохимическими аналогами соединений, кристаллизующихся в структуре сфалерита и халькопирита. На рис. 1 представлена кристаллическая решетка соединений (рис. 1, а), кристаллизующихся в пространственной группе S_4^2 , и зона Бриллюэна сфалерита, халькопирита и тиогаллата (рис. 1, б). Соединения пространственной группы S_4^2 , так же как и халькопирит (пространственная группа D_{2d}^{12}), кристаллизуются в тетрагональной структуре и отличаются от халькопирита наличием вакантного узла в катионной подрешетке. Поэтому зоны Бриллюэна соединений (пространственные группы S_4^2 и D_{2d}^{12}) одинаковы. Следует отметить, что зона Бриллюэна этих соединений в 4 раза меньше зоны Бриллюэна сфалерита и поэтому высокосимметричные точки на краю зоны Бриллюэна сфалерита трансформируются в центр зоны Бриллюэна этих соединений. Понижение симметрии кристаллической решетки приводит к тому, что моды, активные на краю зоны Бриллюэна сфалерита, активны в центре зоны Бриллюэна халькопирита.

В элементарной ячейке имеется 7 атомов. Поэтому колебательный спектр состоит из 21 моды и описывается следующими неприводимыми представлениями:

$$\Gamma_{\text{osc}} = 3A(\text{RS}) + 6B(\text{IR}, \text{RS}) + 6E(\text{IR}, \text{RS}). \quad (1)$$

В спектрах комбинационного рассеяния (RS) света активны 3 моды симметрии A, в спектрах инфракрасного поглощения (IR) активны 5 мод симметрии B, разрешенные в поляризации параллельно тетрагональной оси C, и 5 дважды вырожденных мод симметрии E

в поляризации перпендикулярно тетрагональной оси C. Одна мода симметрии B и одна двукратно вырожденная мода симметрии E являются акустическими. Соединения, кристаллизующиеся в пространственной группе S_4^2 , являются нецентросимметричными, поэтому моды, активные в спектрах инфракрасного поглощения, активны также в спектрах комбинационного рассеяния. В [11] проведено сопоставление неприводимых представлений в структурах сфалерита (T_d) и халькопирита (D_{2d}^{12}), а в [12] нами проведено сопоставление неприводимых представлений халькопирита (D_{2d}^{12}) и тиогаллата (S_4^2).

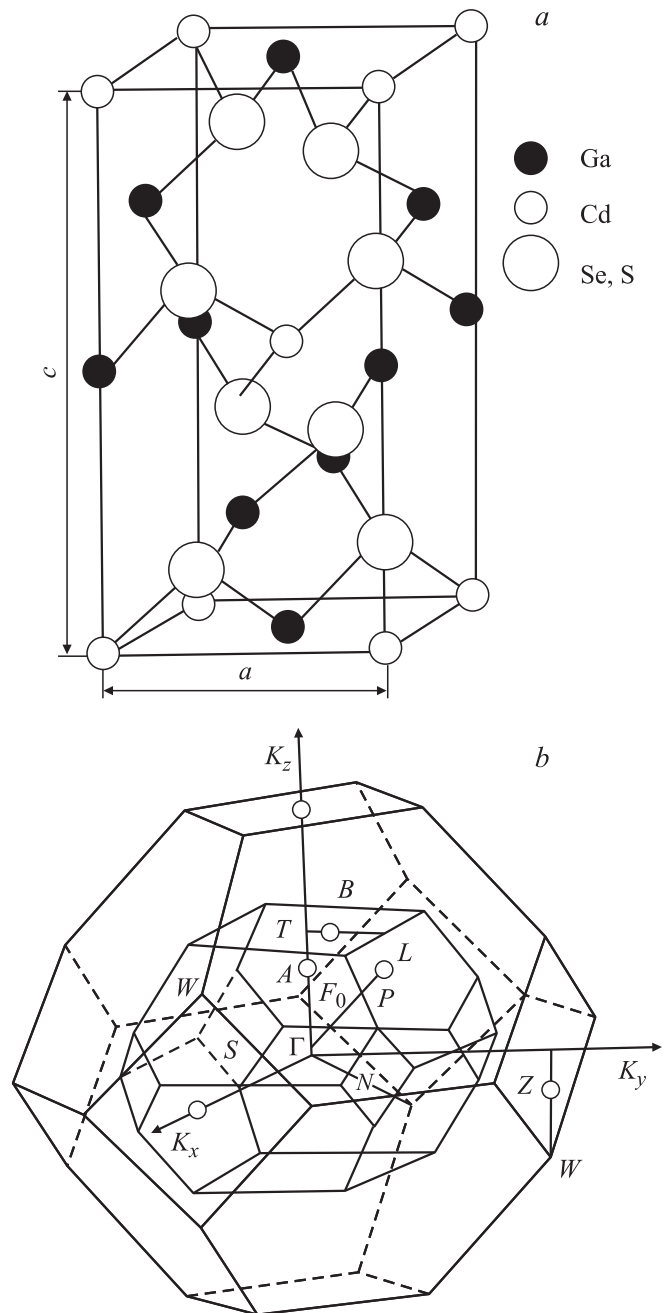


Рис. 1. Кристаллическая решетка соединений, кристаллизующихся в пространственной группе S_4^2 , и зоны Бриллюэна сфалерита (T_d), халькопирита (D_{2d}^{12}) и тиогаллата (S_4^2).

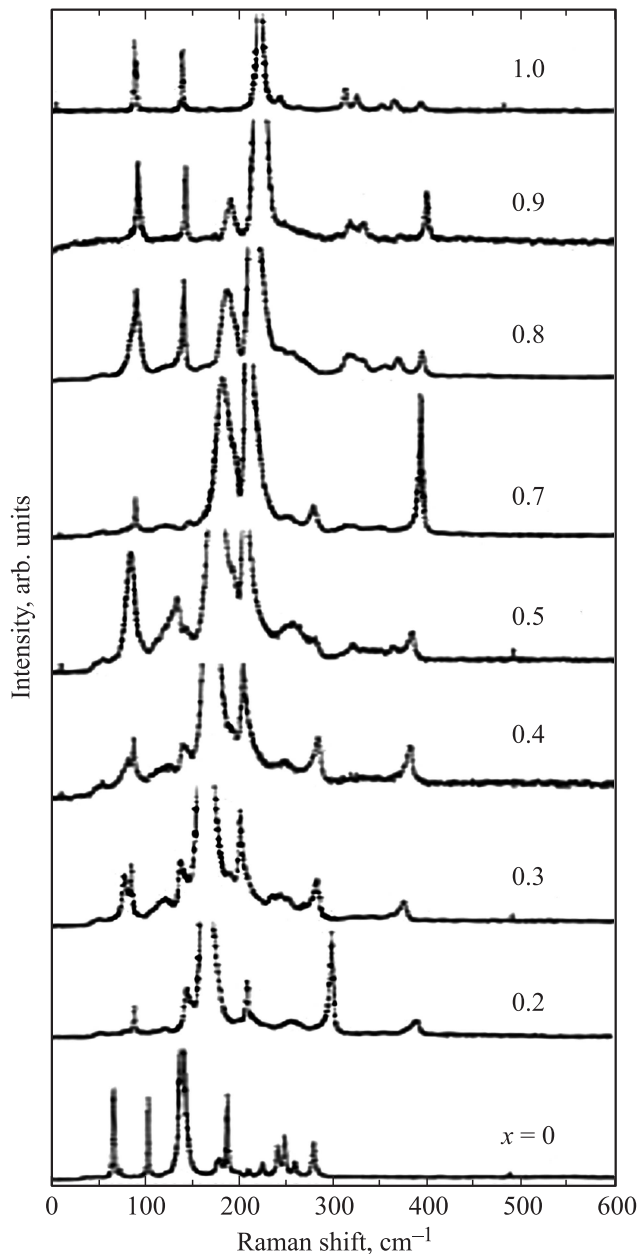


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света в твердых растворах $CdGa_2S_{4x}Se_{4(1-x)}$.

Из соотношений совместности следует, что моды симметрии A в соединениях S_4^2 являются аналогами частот в точках W_1, X_1 ; частоты симметрии B — в точках Γ_{15}, W_2, X_3 и частоты симметрии E являются аналогами фононов в точках $\Gamma_{15}, W_3, W_4, W_5$ зоны Бриллюэна сфалерита. Частоты, близкие к частотам Γ_{15} , должны наблюдаться как в B , так и в симметрии E и иметь наибольшую интенсивность, а частоты, близкие к частотам W и X , должны иметь меньшую интенсивность, что и наблюдалось экспериментально [1,2]. Действительно, в спектрах инфракрасного отражения соединений $CdGa_2Se_4$ и $CdGa_2S_4$ наиболее высокочастотные моды 276/254 (LO/TO) и соответственно 396/364 имеют наи-

большую силу осциллятора. Моды, являющиеся аналогами оптических фононов, на краю зоны Бриллюэна в точках X и W должны иметь меньшую интенсивность, что и наблюдается экспериментально [1,2].

На рис. 2 представлены спектры комбинационного рассеяния света в твердых растворах $CdGa_2S_{4x}Se_{4(1-x)}$. Полуширины наиболее интенсивных линий 185 см^{-1} ($CdGa_2Se_4$) и 312 см^{-1} ($CdGa_2S_4$) при замене серы на селен в анионной подрешетке увеличиваются. Последнее связано с разупорядочением атомов в кристаллической решетке. Как видно из (1), кроме фононов, активных в спектрах КРС, наблюдаются также фононы активные в инфракрасном поглощении. Поэтому идентификация оптических фононов в твердых растворах по типам симметрии является сложной задачей. Для идентификации оптических фононов по типам симметрии в твердых растворах $CdGa_2S_{4x}Se_{4(1-x)}$ нами были использованы результаты исследования спектров инфракрасного отражения соединений $CdGa_2Se_4$ и $CdGa_2S_4$ [1,2].

Спектры комбинационного рассеяния света твердых растворов $CdGa_2S_{4x}Se_{4(1-x)}$ исследованы также в [9]. При идентификации частот оптических фононов авторы [9] использовали сфалеритоподобную модель, рассматривая твердый раствор как двухатомную молекулу. За массу катиона принималось среднее значение массы атомов катионной подрешетки. Эта модель неплохо описывает высокочастотную моду, но не описывает низкочастотные.

В данной работе для установления соответствия между частотами оптических фононов и смещениями атомов в элементарной ячейке использован анализ симметризованных смещений атомов и сопоставление частот оптических фононов с частотами изоэлектронных аналогов.

На рис. 3 представлены симметризованные смещения атомов в элементарной ячейке [12]. Видно, что моды симметрии A обусловлены смещениями атомов анионной подрешетки вдоль кристаллографических

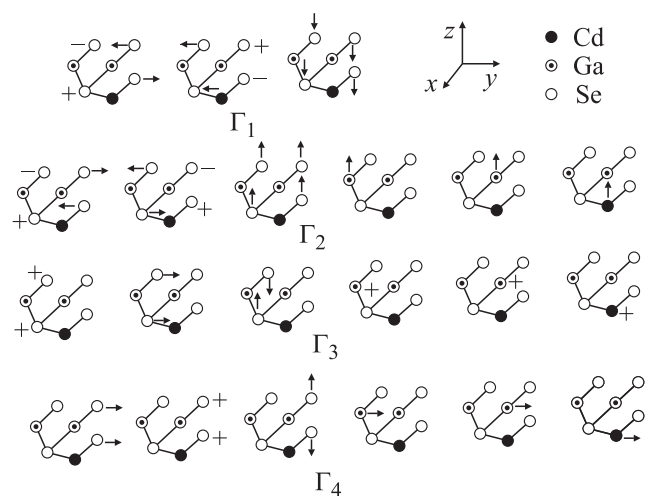


Рис. 3. Симметризованные смещения атомов в элементарной ячейке соединений, кристаллизующихся в пространственной группе S_4^2 .

Таблица 2. Частоты фононов симметрии *A* и их отношения в CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4

Соединение	A_1 (cm^{-1})	A_2 (cm^{-1})	A_3 (cm^{-1})	A_1^S/A_1^{Se}	A_2^S/A_2^{Se}	A_3^S/A_3^{Se}
CdGa_2S_4 [13]	361	311	219	1.77	1.71	1.63
CdGa_2Se_4 [14]	204	182	134			

осей x, y, z . Атомы катионной подрешетки не участвуют в смещениях. Моды симметрии *B* активны в инфракрасном поглощении в поляризации параллельно тетрагональной оси и обусловлены синфазными движениями атомов анионной подрешетки относительно катионной. При этом создается значительный дипольный момент. Для частот симметрии *B* нормальные колебания можно записать в следующем виде:

$$\Gamma_{\text{osc}} = \alpha_1(x_{c1} - x_{c2} + y_{c3} - y_{c4}) + \beta(y_{c1} - y_{c2} - x_{c3} + x_{c4}) + \gamma_1(z_{c1} + z_{c2} + z_{c3} + z_{c4}) + \gamma_2z_{\text{Cd}} + \gamma_3z_{\text{Ga1}} + \gamma_4z_{\text{Ga2}}. \quad (2)$$

Видно, что атомы анионной подрешетки вдоль осей x и y движутся в противофазе, не создавая дипольного момента. Вдоль оси z атомы анионной подрешетки движутся синфазно. При этом создается значительный дипольный момент. Для акустических колебаний, $\alpha = \beta = 0$, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ и γ_4 имеют одинаковый знак.

Моды симметрии *E* активны в поляризации перпендикулярно тетрагональной оси *C*. Полярность двукратно вырожденных колебаний симметрии *E* обусловлены синфазными движениями атомов анионной подрешетки в

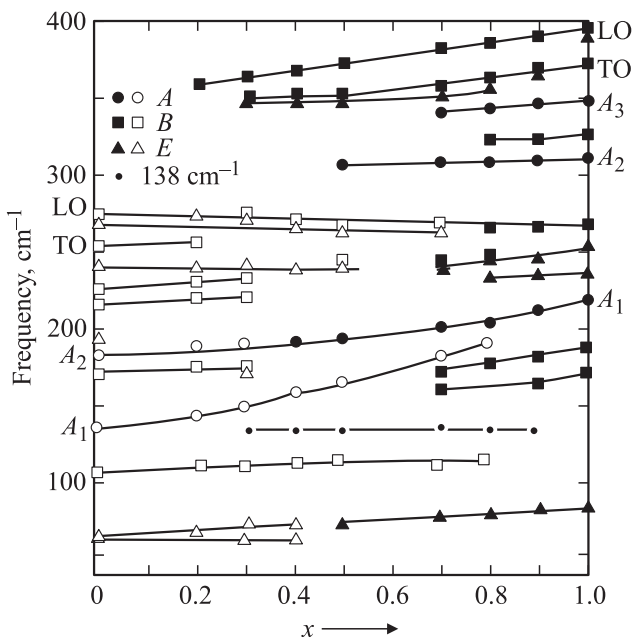


Рис. 4. Зависимость частот оптических фононов от состава в твердых растворах $\text{CdGa}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$.

Таблица 3. Силовые константы межатомных связей в $\text{CdGa}_2\text{S}_4, \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ в 10^4 дн/см [18]

	CdGa_2S_4	CdGa_2Se_4	
Gd-S	14.28	Gd-Se	13.9
Ga ₁ -S	6.28	Ga ₁ -Se	6.38
Ga ₂ -S	7.83	Ca ₂ -Se	6.87

плоскости xy . Вдоль оси z атомы анионной подрешетки попарно движутся в противофазе, не создавая дипольного момента. Таким образом, дипольный момент в плоскости xy обусловлен синфазным движением атомов анионной подрешетки относительно катионной.

На рис. 4 представлена зависимость оптических фононов в зависимости от состава. Видно, что наблюдается как одномодовое, так и двумодовое поведение оптических фононов. Наблюдается незначительное смещение частот фононов в твердых растворах при замене серы на селен в анионной подрешетке. На этом же рисунке приведены зависимости оптических фононов симметрии *B* и *E* от состава. Видно, что при составе $x = 0.5$ наблюдается разрыв. Последнее свидетельствует о том, что в интервале $x = 0-0.5$ и $x = 0.5-1.0$ основной вклад в колебание вносят атомы серы и селена соответственно. Высокочастотные оптические фононы как симметрии *B*, так и *E* практически не испытывают поляризационную зависимость. Эти моды являются аналогами оптических мод симметрии Γ_{15} в сфалерите и имеют наибольшую силу осциллятора [1,2].

Частоты колебаний атомов кристаллической решетки связаны с силовыми константами межатомного взаимодействия k и массами колеблющихся диполей. Частоты симметрии *A*, активные в комбинационном рассеянии, связаны с колебаниями атомов анионной подрешетки вдоль кристаллографических осей. Эти частоты описываются следующим соотношением:

$$\nu^2 = \frac{k}{m_C}. \quad (3)$$

В (3) k — силовая константа межатомного взаимодействия, m_C — масса аниона. Отношение КР активных мод CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4 должно быть близким к отношению

$$\left[\frac{\nu(\text{CdGa}_2\text{S}_4)}{\nu(\text{CdGa}_2\text{Se}_4)} \right]^2 = \frac{m_{\text{Se}}}{m_{\text{S}}}$$

Таблица 4. Отношение частот высокочастотных фононов B_1, B_2, E_1 и E_2 в $CdGa_2S_4$ и $CdGa_2Se_4$

ν_S/ν_{Se}	$B_1(LO)$	$B_1(TO)$	$E_1(LO)$	$E_1(TO)$	$B_2(LO)$	$B_2(TO)$	$E_2(LO)$	$E_2(TO)$
1.2	1.44	1.456	1.43	1.4	1.44	1.41	1.47	1.48

Таблица 5. Отношение частот фононов B_3, B_4, E_3, E_4 в $CdGa_2S_4$ и $CdGa_2Se_4$

ν_S/ν_{Se}	$B_3(LO)$	$B_3(TO)$	$E_3(LO)$	$E_3(TO)$	$B_4(LO)$	$B_4(TO)$	$E_4(LO)$	$E_4(TO)$
1.27	1.35	1.41	1.35	1.38	1.37	1.41	1.32	1.18

или

$$\frac{\nu(CdGa_2S_4)}{\nu(CdGa_2Se_4)} = 1.57.$$

Результаты приведены в табл. 2.

Относительно раман активной моды A_1 в $CdGa_2Se_4$ в литературе имеются разногласия. Так, в [4–6] при исследовании спектров комбинационного рассеяния $CdGa_2Se_4$ наблюдаемый фон при 277 см^{-1} ошибочно интерпретировали как фон симметрии A_1 . Частота этой моды совпадает с частотами продольных оптических мод B_1 и E_1 симметрии в $CdGa_2Se_4$.

Из сравнения значений высокочастотных мод в ряду $AgGaS_2$ [15], $CuGaS_2$ [16], $CdGa_2S_4$ [1], $ZnGa_2S_4$ [17] видно, что значения этих частот не зависят от массы атомов первой и второй групп таблицы Менделеева. Следовательно, высокочастотные колебательные моды связаны с колебаниями атомов третьей группы (диполь $2B-4C$). Поэтому можно полагать, что эти линии в спектрах ИК отражения и КРС обусловлены дипольными смещениями атомов VI группы (S, Se) относительно атомов III группы (Ga).

Соотношения, подобные (2), можно написать и для частот симметрии E , активных в инфракрасном поглощении в поляризации E перпендикулярно оси C . Таким образом, высокочастотные моды симметрии B и E обусловлены колебаниями атомов анионной подрешетки относительно атомов Ga. Вклад в колебания высокочастотных мод типа B и E атомов Cd незначителен. Поэтому для частот оптических фононов симметрии B и E формула, предложенная в [17], модифицирована и записана в следующем виде:

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

Здесь k — силовая постоянная, m_C — масса аниона, m_B — масса катиона. В табл. 3 приведены силовые константы межатомных связей в $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$ [18].

Так как силовые константы $k(A-C)$, $k(B_1-C)$ и $k(B_2-C)$ в $CdGa_2S_4$ и $CdGa_2Se_4$ незначительно отличаются, отношения экспериментально определенных частот ν_S/ν_{Se} в $CdGa_2S_4$ и $CdGa_2Se_4$ должны быть близки к значениям ν_S/ν_{Se} , вычисленным по формуле (4) для диполя ($2B-4C$). Результаты приведены в табл. 4.

Как видно, наблюдается хорошее согласие.

Существенная разница в значениях масс Cd (114.41) и Ga (78.96) позволяет предположить, что более низкочастотные моды связаны с движениями атомов анионной подрешетки относительно Cd (диполь $A-4C$) и описываются следующим соотношением:

$$\nu^2 = \frac{k}{m_C} \left(1 + \frac{4m_C}{m_A} \right). \quad (5)$$

Отношения частот, вычисленные по формуле (5), для диполя ($Cd-4C$), а также отношения экспериментальных частот для $CdGa_2S_4$ и $CdGa_2Se_4$ приведены в табл. 5.

Несколько завышенные значения отношения частот $B_3(LO,TO)$ и $B_4(LO,TO)$ относительно значений, вычисленных из (5), для диполя ($Cd-4C$), по-видимому, связаны с вкладами от смещения атомов Ga_1, Ga_2 . Самые низкочастотные продольные и поперечные фононы симметрии B_5 и E_5 в $CdGa_2S_4$ и $CdGa_2Se_4$ являются аналогами акустических фононов на краю зоны Бриллюэна сфалерита.

В спектрах комбинационного рассеяния света в твердых растворах наблюдается фон при 138 см^{-1} . Эта мода связана с вакансией, которую авторы [4–6] называют „дыхательной“ модой, что обусловлено с движениями атомов анионной подрешетки относительно вакансии.

4. Заключение

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света в твердых растворах $CdGa_2S_{4-x}Se_{4(1-x)}$. Показано, что высокочастотные моды симметрии $B_1(LO,TO)$, $B_2(LO,TO)$ обусловлены синфазными движениями атомов анионной подрешетки вдоль тетрагональной оси C относительно трехвалентных атомов Ga. Двукратно-вырожденные моды симметрии $E_1(LO,TO)$, $E_2(LO,TO)$, обусловлены синфазными движениями атомов анионной подрешетки относительно трехвалентных атомов Ga катионной подрешетки в плоскости xu (диполь $2Ga-4C$), где C — сера, селен.

Оптические моды симметрии $B_3(LO,TO)$, $B_4(LO,TO)$ связаны с движениями атомов анионной подрешетки относительно атомов Cd вдоль тетрагональной оси C . Двукратно-вырожденные моды $E_3(LO,TO)$ и $E_4(LO,TO)$

связаны с движениями атомов анионной подрешетки относительно атомов Cd (диполь Cd–4C). Низкочастотные моды $B_5(\text{LO,TO})$ и $E_5(\text{LO,TO})$ являются аналогами акустических фононов на краю зоны Бриллюэна сфалерита.

В твердых растворах $\text{CdGa}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ наблюдается как одномодовое, так и двумодовое поведение оптических фононов. Наблюдаемая оптическая мода при 138 см^{-1} не зависит от состава. По-видимому, эта мода является „дыхательной модой“ и обусловлена с движением атомов анионной подрешетки относительно вакансий.

Исследования были проведены при поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики в рамках пилотного проекта EIF-2010-1(1)-40/01-22.

Список литературы

- [1] Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайбер. ФТТ, **21**, 1961 (1979).
- [2] Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайбер. ФТТ, **21**, 2791 (1979).
- [3] Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, А.Ш. Хидиров, Н.Г. Дарвишов, Ш.М. Эфендиев. ФТТ, **23**, 638 (1981).
- [4] Miguel Fuentes-Cabrera. J. Phys. Condens., **13**, 10 117 (2001).
- [5] R. Waciewicz, Y.P. Lottici, R. Rozetti. J. Physica C, Sol. St. Phys., **12**, 3603 (1979).
- [6] A. Mac Kinnon. J. Physica C, Sol. St. Phys., **12**, L 655 (1979).
- [7] O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjon, E. Porez-Gonzalez, J. Lopez-Solano et al. J. Appl. Phys., **111**, 013 518 (2012).
- [8] V.V. Ursaki, I.I. Burlakov, I.M. Tiginyanu, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, A. Anedda. Phys. Rev. B, **59**, 257 (1999).
- [9] A. Parisini, P.P. Lottici. Phys. Status Solidi B, **129**, 539 (1985).
- [10] S.C. Abrahams, U.I. Bernstein. J. Chem. Phys., **55**, 796 (1974).
- [11] Г.Ф. Караваев, А.С. Поплавной, В.Г. Тютерева. Изв. вузов. Физика, **16**, 42 (1970).
- [12] Т.Г. Керимова. ДАН АзССР. Сер. физ.-мат. наук, **6**, 2 (1979).
- [13] T. Mitani, S. Onari, K. Allakhverdiev, F. Gashimzade, T. Kerimova. Phys. Status Solidi B, **223**, 287 (2001).
- [14] T. Mitani, T. Naitou, K. Matsuishi, S. Onari, K. Allakhverdiev, F. Gashimzade, T. Kerimova. Phys. Status Solidi B, **235**, 321 (2003).
- [15] W.H. Koschell, F. Storger, J. Baars. J. Physique, **36**, 3 (1955).
- [16] I.V. Bondar, A.G. Karoza, G.F. Smirnova. Phys. Status Solidi B, **84**, K65 (1977).
- [17] P.P. Lottici, C. Razzetti. Sol. St. Commun., **46**, 681 (1983).
- [18] Т.Г. Керимова, А.Ш. Хидиров, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайбер. ФТТ, **27**, 1570 (1985).

Редактор Т.А. Полянская

Optical phonons in the $\text{CdGa}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ solid solutions

T.G. Kerimova, N.A. Abdullaev, I.A. Mamedova, Z.I. Badalova, R.A. Guliev, R. Paucar*, K. Wakita*, N.T. Mamedov

Abdullaev Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan
* Chiba Institute of Technology,
275-0016 Narashino, Chiba, Japan

Abstract The Raman scattering spectra of solid solutions $\text{CdGa}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ ($x = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$) have been investigated. One-mode and two-mode behavior of optical phonons is observed. The optical mode observed at 138 cm^{-1} does not depend on the composition. Apparently, this mode is the „breathing mode“ and is due to the movement of the anion sublattice atoms relative to vacancies. It is shown that high-frequency modes of $B_1(\text{LO,TO})$, $B_2(\text{LO,TO})$ symmetry are due to in-phase movements of the anion sublattice atoms along the tetragonal axis c relative to trivalent Ga atoms. Twice degenerated modes of $E_1(\text{LO,TO})$, $E_2(\text{LO,TO})$ symmetry are due to in-phase movements of the anion sublattice atoms relative to the trivalent cation sublattice atoms of Ga in the plane xy (the dipole $2\text{Ga}-4\text{C}$), where C is sulfur, selenium. Optical modes of the $B_3(\text{LO,TO})$, $B_4(\text{LO,TO})$ symmetry are connected with the movements of the anion sublattice atoms relative to Cd atoms along the tetragonal axis c . Twice degenerated modes $E_3(\text{LO,TO})$ and $E_4(\text{LO,TO})$ are connected with the movements of the anion sublattice atoms relative to Cd atomic dipole (Cd–4C). Low-frequency modes $B_5(\text{LO,TO})$ and $E_5(\text{LO,TO})$ are analogous to the acoustic phonons at the edge of the Brillouin zone of sphalerite.